

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES

Departamento de Dibujo I



**CARACTERIZACIÓN DEL ZINC
CALCOGRÁFICO CONTEMPORÁNEO PARA
SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

Marta Lage de la Rosa

Bajo la dirección de los Doctores:

José Manuel Mota Martín
Álvaro Paricio Latasa

Madrid, 2003

ISBN: 84-669-2699-2

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE BELLAS ARTES
TESIS DOCTORAL

**CARACTERIZACIÓN DEL ZINC CALCOGRÁFICO
CONTEMPORÁNEO PARA SU CONSERVACIÓN Y
RESTAURACIÓN**

Marta Lage de la Rosa

Directores

José Manuel Mota Martín

Alvaro Paricio Latasa

2003

Agradecimientos

Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica.

Calcografía Nacional de Madrid, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando.

CTS España

TECNE

Universidad Complutense de Madrid, Grupo de Arqueometalurgia, Centro de Microscopía Luis Bru y CAI de difracción de Rayos X

Instituto del Patrimonio Histórico Español

A mi abuela

INDICE

I. JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

1.1 Justificación	4
1.1.1. Arte y Ciencia	6
1.1.2. La naturaleza como guía y maestra	7
1.1.3. La necesidad de conservar y restaurar	11
1.2. Objetivos	
1.2.1. Aproximación a la obra. El restaurador Marco polo	15
1.2.2. Conservación de arte-grabado contemporáneo	17

II. INTRODUCCION

2.1. El zinc	
2.1.1. Introducción Histórica.	20
2.1.2. Propiedades generales	26
2.2. El Grabado. Técnica y estética en el grabado contemporáneo	27
2.3. La utilización del zinc como soporte en el grabado contemporáneo en España	
2.3.1. Introducción	29
2.3.2. Técnicas de Grabado en Zinc y su conservación	31
2.3.3. El zinc, las tintas y la estampación	39
2.4. Deterioros habituales que presentan las planchas	47
2.5. Tratamientos de restauración y conservación aplicados a las planchas de grabado	50
2.5.1. Limpieza de tintas	51
2.5.2. Eliminación de la corrosión	59
2.5.3. Protección de planchas para su conservación	68
2.6. Descripción de planchas	
Selección de probetas de planchas de zinc para este estudio	71

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Introducción	75
3.2. Estado de conservación de las planchas en estado de recepción	76
3.3. Corte de las planchas como probetas para el estudio	78
3.4. Caracterización de materiales: planchas, corrosión y tintas	
3.4.1. Estudio metalográfico de la plancha	79

3.4.1.1.	Microscopía óptica convencional, Microscopía electrónica de barrido y Microsonda electrónica	83
3.4.1.2.	Análisis de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)	86
3.4.2.	Ensayos Mecánicos	
3.4.2.1.	Dureza	87
3.4.2.2.	Ensayo de tracción	88
3.4.2.3.	Ensayo de desgaste	90
3.4.2.3.1.	Par tribológico y condiciones	91
3.4.2.3.2.	Coeficiente de fricción	91
3.4.2.3.3.	Desgaste	92
3.4.2.4.	Fractografía	96
3.4.3.	Caracterización de tinta calcográfica	96
3.4.4.	Caracterización de los productos de corrosión: Ensayos	97
3.4.4.1.	Ensayos en cámara de niebla salina y cámara Kesternich	98
3.4.4.2.	Protección por pasivación	101
3.4.4.3.	Ensayo de polarización	101
3.5.	Ensayos de limpieza	101
3.5.1.	Limpieza tradicional de tintas en taller de estampación	102
3.5.2.	Limpieza alcalina de planchas	103
3.5.3.	Limpieza de tintas con disolventes orgánicos puros y utilización de ultrasonidos.	104
3.5.4.	Limpieza de planchas entintadas con disolventes puros comerciales y mezcla de ellos.	105
3.5.5.	Aplicación del láser	106
3.5.5.1.	Introducción	106
3.5.5.2.	Aplicación de los láseres en restauración	107
3.5.5.3.	Parámetros básicos de la tecnología láser	107
3.5.5.4.	Mecanismos de limpieza: interacción láser-materia	112
3.5.5.5.	Duración del impulso	115

IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

4.1	Estudio metalográfico de la plancha	117
4.1.1.	Resultados obtenidos mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).	135
4.2	Ensayos mecánicos	137
4.2.1.	Resultados del ensayo de dureza	137
4.2.2.	Resultados del ensayo de tracción	138
4.2.3.	Resultados del ensayo de desgaste	143
4.2.4.	Resultados de la fractografía	168
4.3.	Resultados de la caracterización de tintas	171

4.4 Ensayos de corrosión	
4.4.1 Resultados de cámara de niebla salina y cámara Kesternich	175
4.4.2. Curvas de polarización	198
4.5 Ensayos de limpieza	205
4.5.1. Limpieza alcalina de planchas	205
4.5.2. Limpieza de tintas con disolventes orgánicos puros y utilización de ultrasonidos.	227
4.5.3. Limpieza de planchas entintadas con disolventes comerciales puros y combinados	229
4.5.4. Aplicación del láser	232
4.5.4.1. Efectos producidos por el láser de baja potencia	232
4.5.4.1.1. Estudio de las superficies de planchas grabadas y no entintadas	232
4.5.4.1.2. Estudio sobre las superficies de planchas grabadas y entintadas	235
4.5.4.1.3. Estudio sobre las superficies de planchas ligeramente oxidadas	238
4.5.4.2. Efectos producidos por el láser de media potencia	240
4.5.4.2.1. Estudio de superficies de planchas grabadas, no entintadas	240
4.5.4.2.2. Estudio de superficies de planchas grabadas, no entintadas y ligeramente oxidadas	243
4.5.4.2.3. Estudio de las superficies de planchas grabadas y entintadas	243
V. CONCLUSIONES	249
5.1. Estudio metalográfico	249
5.2. Ensayos mecánicos.	
5.2.1. Ensayo de dureza	249
5.2.2. Ensayo de tracción	250
5.2.3. Ensayo de desgaste	250
5.2.4. Ensayo de fractura	251
5.3. Caracterización de tintas	251
5.4. Ensayos de corrosión	252
5.4. Ensayos de limpieza	253
5.4.1. Limpieza alcalina de óxidos superficiales	253
5.4.2. Limpieza de planchas entintadas con disolventes comerciales puros y combinados	254
5.4.3. Limpieza de planchas y tintas con luz láser	254
BIBLIOGRAFIA GENERAL	257
Bibliografía específica de restauración de planchas	266
APÉNDICE	271
EPÍLOGO	

I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Justificación

La investigación de materiales no es una novedad en el campo de la restauración de los Bienes Culturales, sobre todo a los que históricamente se les ha dado más importancia, como la pintura, la escultura, la arqueología y poco más. A principios del siglo XXI se empieza a hacer evidente la conservación de todos los materiales que constituyen el Patrimonio Cultural, no sólo los anteriormente mencionados.

Dentro del arte gráfico tradicionalmente se le ha dado más importancia a las estampas que a las matrices grabadas. Esto puede ser debido a varias cuestiones como la aparente fragilidad del papel frente al metal o a que la lámina o matriz grabada está considerada mayoritariamente como un medio y no un fin en sí mismo.

En la actualidad la exhibición de las láminas, como las de Goya en las salas de la Calcografía Nacional de Madrid, las de Miró en la Fundación Miró de Mallorca, las de Pablo Gargallo en Zaragoza o las de Morandi en Roma, muestran la propia matriz como un fin en sí misma y la necesidad de su conservación.

A pesar de que muchos grabadores contemporáneos han utilizado el zinc como material base en el que constituyen su grabado, éste se deteriora con facilidad y la información que recogen las escasas referencias bibliográficas técnicas disponibles lo mencionan poco y de forma vaga e imprecisa. Estos estudios técnicos los han realizado artistas y la aproximación que hacen al estudio de las planchas es mayoritariamente estética. El estudio del material se realiza desde el campo del arte, a través de la observación y experimentación en el taller de técnicas, procedimientos y resultados. Para el conservador restaurador de Bienes Culturales esta es una información muy valiosa, pero insuficiente. Es imprescindible para su tratamiento la información obtenida a partir de estudios desde el punto de vista de la ciencia de los materiales realizados sobre las planchas.

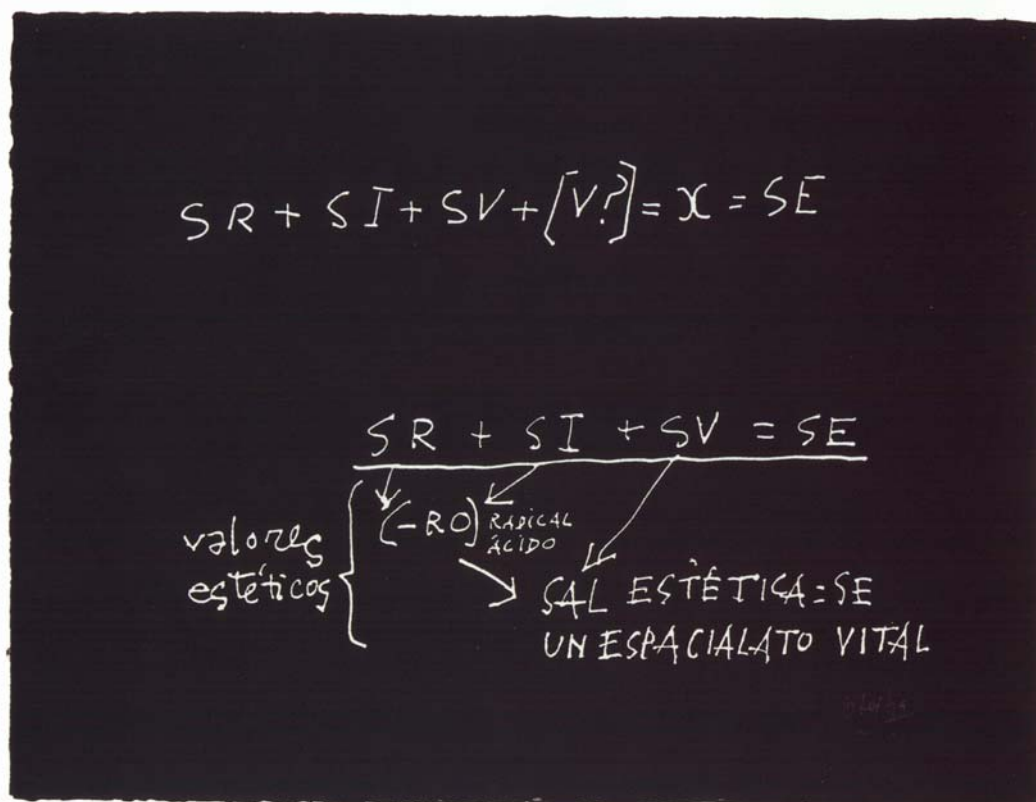
Dentro de la disciplina de la conservación de Bienes Culturales, los estudios científicos de los materiales que constituyen las planchas de grabado son también escasos. Es muy reciente la investigación en este campo iniciándose en Viena primero, Italia y España después donde precisamente se han realizado estudios referentes a la limpieza y conservación de láminas de grabado de cobre, zinc y acero¹, pero no hay referencias de estudios de caracterización de zinc calcográfico.

¹ Ver el apartado de bibliografía completa de restauración de planchas de grabado en p. 264.

Está muy generalizada la opinión entre los grabadores, estampadores, y coleccionistas de que el zinc se conserva peor que el cobre. Sin embargo durante el siglo XX se ha utilizado profusamente el zinc no solo en grabado, por motivos que se desarrollarán mas adelante.

Este trabajo de investigación aporta un estudio de conservación como principio y fin de la unión de ciencia y arte. El estudio del zinc base que constituye las planchas de grabado a partir de la ciencia de los materiales, y una aproximación artística y estética con el fin de preservar todos los valores materiales, históricos, documentales, etc. para transmitir con fidelidad a un futuro lo más lejano posible las matrices grabadas en zinc en el arte contemporáneo, si así se requiriese.

El escultor y grabador Jorge Oteiza en esta estampa (Il. 1.1) lo plasma de forma gráfica e introduce en las claves del desarrollo de este trabajo de investigación.



IL. 1.1. Jorge Oteiza *Ley de los cambios* 1990, Aguafuerte entintado con rodillo, estampado sobre papel hecho a mano de 49 x 63 cm en el taller Joan Barbará²

² Imagen del catálogo de la exposición “50 años del taller de grabado Joan Barbará”, Barcelona, Taller Barbará 46-Instituto Cervantes, 2002, p. 90

1.1.1. Arte y Ciencia

El arte y la ciencia pretenden lo mismo: el conocimiento, que se puede definir como lo expresa el director de Museo de la Ciencia Fundación La Caixa de Barcelona³:

El conocimiento es una representación mental (necesariamente finita) de una complejidad (presuntamente infinita), capaz de atravesar la realidad para alcanzar otra mente, según esta definición no hay conocimiento que no se pueda transmitir(...)

El arte y la ciencia lo transmiten a través de la palabra, el sonido, la escritura, la imagen, etc., la diferencia está en el planteamiento.

A lo largo del tiempo estas disciplinas han estudiado la vida, el mundo, todo lo que nos rodea: la luz, el color, la naturaleza, las relaciones humanas, y el pensamiento. Estas son las preguntas que desde todos los tiempos se han formulado los seres humanos. Heráclito, Parménides, Aristóteles, Leonardo, Durero o Goya se han enfrentado a ellas desde la ciencia y el arte. No siempre ciencia y arte han estado separadas, "... qué gran error ha sido ese cisma brutal entre los números y las letras" declara Hans Magnus Enzensberger⁴ en su libro *Ciencia y poesía*. En la actualidad, es raro realmente que se reivindique la comunión entre ciencia y arte. De todos es conocido que la especialización de la sociedad actual ha separado diametralmente estas disciplinas. Así encontramos que cada vez más temprano en la base educativa, pasando por todos los estamentos sociales, hasta las universidades, están separadas las letras de las ciencias, y las bellas artes más o menos separadas de ambas aunque si hay que definirse se incluyen en el campo de las humanidades. No siempre ha sido así, por el contrario, en el pasado, comulgaban juntas en esa búsqueda del conocimiento. Un buen ejemplo es que en la que quizá sea la primera Enciclopedia, la *Historia Natural* de Plinio, junto con la historia natural, la de las artes, ciencias y la de las técnicas, el autor en el prefacio afirma que el tema de la misma, trata de la naturaleza, es decir, la vida⁵. En otras épocas incluso la misma persona aglutinaba ambas, recordando a Leonardo que quizá sea el personaje histórico que representa mejor esta conjunción en su obra, donde contemplaba el acercamiento desde todos los ángulos posibles. Arte y ciencia eran la misma cosa. Son la misma cosa. La vida⁶.

Este trabajo por tanto consiste en la conservación de las matrices de las estampas que son las primeras imágenes múltiples imprescindibles en la transmisión del conocimiento. A continuación se muestran dos ilustraciones con dos imágenes de épocas muy distintas en las que *la escalera* simboliza la ascensión metódica al conocimiento. La primera es una estampa perteneciente a la época de la alquimia

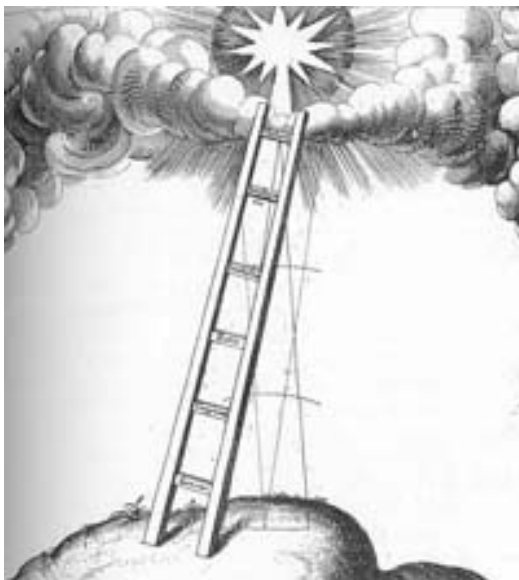
³ **Jorge Wagensberg**, *Las palabras del conocimiento*, circuito científico, El País, 14 mayo del 2003.

⁴ **Pablo d'Ors**, "Ciencia y Poesía" Madrid *Blanco y Negro Cultural*, ABC, 2003, p. 19

⁵ **Plinio**, *Textos de Historia del Arte*, ed. Esperanza Torrego, Madrid, La balsa de la Medusa, 2001, p. 17

⁶ Ver la il. 1.1 donde Jorge Oteiza en su estampa titulada *La Ley de los cambios* formula que: *la sal estética: se un "espacialato vital"*

(Il. 1.2.)⁷ y la segunda (Il. 1.3.) es una fotografía realizada en 1992 durante la exposición universal de Sevilla en el que el pabellón quemado de los descubrimientos⁸, la escalera sobre las cenizas sirve de base para la ascensión.



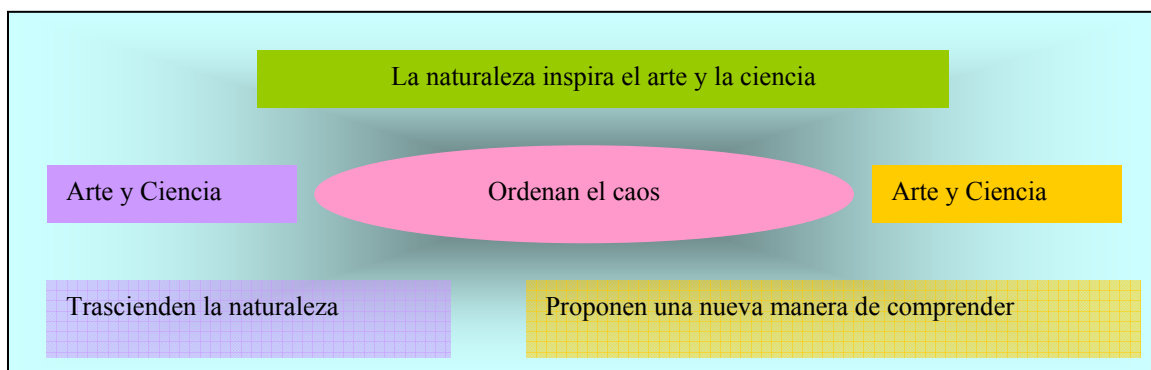
Il. 1.2 La escalera de los sabios, imaginada por el rosacruz Robert Fludd. (Utriusque cosmi historia, 1619)



Il. 1.3 Símbolo contemporáneo de la búsqueda del conocimiento.

1.1.2. La naturaleza como guía y maestra

Por tanto, la ciencia como el arte poseen un objetivo común: comprender el mundo y reducir la multiplicidad de sus componentes y relaciones a instancias que puedan ser aprendidas⁹ y transmitidas por el ser humano. El punto de partida es la Naturaleza (Il. 1.4.).



Il.1. 4. La naturaleza como guía y maestra

⁷ tomada de **Domingo Selat** “Alquimia de hoy y ayer” Azogue, 2, (1999), <http://come.to/azogue>

⁸ **Marta Lage de la Rosa**, revista FV, Foto y vídeo actualidad, 55(1993)17

En el párrafo siguiente un personaje de una novela del científico Primo Levi¹⁰ ilustra la búsqueda del conocimiento a través de una de las ramas de la ciencia: la química:

(...)Para mí la química representaba una nube indefinida de posibilidades futuras, que nimbaba mi porvenir de negras volutas heridas de resplandores de fuego, parecida a aquella nube que ocultaba el monte Sinaí. Esperaba como Moisés, que de aquella nube descendiera mi ley, y el orden en torno mío, dentro de mí y para el mundo. Estaba empachado de libros que seguía devorando, con voracidad insensata, en busca de otra

(...)Miraba hincharse los brotes de los árboles en primavera, miraba resplandecer la mica dentro del granito, miraba mis propias manos y me decía para mis adentros: llegaré a entender también esto, lo entenderé todo (...) Encontré un atajo, me fabricaré una ganzúa, forzaré las puertas. Era enervante y nauseabundo escuchar discursos sobre el problema del ser y conocer, cuando todo entorno era un puro misterio que pugnaba por desvelarse: la vetusta madera de los bancos, la esfera del sol por encima de los ventanales y los tejados, el vuelo inútil de los milanos en el aire de junio. (...)



II. 5. Miraba la luz en los brotes de las flores

Ahí estaba ¿Podrían ser capaces todos los filósofos y ejércitos del mundo juntos de construir ese mosquito? No, ni siquiera de entenderlo; y eso era una vergüenza, algo abominable, había que tirar por otro camino. Enrico y yo íbamos a ser químicos. (...)

Los artistas, del mismo modo, hacen una aproximación estética partiendo de la naturaleza (Il. 5) ¹¹. En la Antigua Grecia Platón en sus reflexiones estéticas plantea en su teoría de la *mimesis* que: *en cierto sentido todas las cosas creadas*

⁹ **Diego Rasskin-Gutman**, The Salk Institute for biological Studies, California. Conferencia “Forma, función y experiencia humana en el arte y en la ciencia”, Madrid, Museo de la Ciencia Cosmocaixa, 4 de abril, 2003

¹⁰ **Primo Levi**, El sistema periódico, Madrid, Alianza Tres, 1988, p. 29

¹¹ **Marta Lage de la Rosa**, fotografía de la exposición *Lo bello y lo sublime*, vídeo-instalación con complemento, inaugurada el 13 de septiembre de 1995. Antigua Academia de San Carlos, México D.F. Universidad Autónoma de México.

son imitaciones de sus arquetipos eternos o “formas”¹², parten de la imitación de la naturaleza. Aparecen abundantes referencias desde esta época que continúa Aristóteles y como ejemplo, el relato que sigue está tomado de la gran enciclopedia de la antigüedad, de Plinio el Viejo, de su obra *Historia Naturalis* (34/61)¹³:

(...)Se dice que Lisipo no tuvo maestro. Comenzó como calderero y decidió llegar a ser un artista al oír a su compatriota, el pintor Siconio Eupompos contestar a la pregunta (¿de un tercero?), de que a cual de sus predecesores seguía. Señalando a una variopinta reunión de gentes. Eupompos contestó: “a todos esos”, queriendo decir que sólo la naturaleza, y no el estilo de otro artista es digna de imitación (Naturam ipsam imitandam esse, non artificem).

También en la obra de Plinio, la siguiente historia del triunvirato de Lépido en el 49 a. C. ejemplifica perfectamente la idea de la mimesis:

(...) unos magistrados le ofrecieron (a Lépido) alojamiento en una casa rodeada de bosques y al día siguiente Lépido se quejó en tono amenazador de haberse visto privado del sueño por el canto de los pájaros; entonces pintaron sobre una membrana larguísima una serpiente y rodearon con ella el bosque; tanto terror provocó en los pájaros que se cuenta que en aquel momento se callaron y, desde entonces se usó como medio para detener sus cantos¹⁴.

La “fidelidad” de las representaciones, con un paréntesis en la época Medieval, continúa en el Renacimiento y será la ciencia: matemática, física, medicina, etc. quien suministra principios al arte, para que las obras puedan ser aptas para reproducirlas exactamente. En el siglo XVI dos serán los grandes teóricos que lo aceptarán con matizaciones en cada caso, Alberti en su obra *Della Pittura* y Leonardo con los textos que integran su *Tratado de la Pintura* coinciden en que el pintor precisa un talento y una habilidad especial; ha de ser un científico para seguir las leyes de la naturaleza y realizar cuidadosas representaciones de los acontecimientos naturales y de las acciones humanas.¹⁵ Para Alberti serán las matemáticas y en concreto la geometría el conocimiento teórico profundo importante para la práctica de la pintura. Leonardo va mas allá al considerar el grabado dentro de la pintura y esta a su vez como una ciencia. Defiende la naturaleza científica de la pintura, fundamentada en matemática y experiencia. Su cultura es la de un humanista, y tal es también el resultado de su trabajo¹⁶ (Il. 1.6.).

¹² **Monroe C. Beardsley y John Hoppers.** Estética, historia y fundamentos, Madrid, Cátedra Colección Teorema, 1990, p. 20

¹³ citado por **Ernst Kris y Otto Kurz**, La leyenda del artista, Madrid, Ensayos de arte Cátedra, 1991, p. 32

¹⁴ **Plinio**, *Textos de Historia del Arte*, ed. Esperanza Torrego, Madrid, La balsa de la Medusa, 2001, p. 112

¹⁵ **Monroe C. Beardsley y John Hoppers.** Estética, historia y fundamentos, Madrid, Cátedra Colección Teorema, 1990, p. 44

¹⁶ **Valeriano Bozal**, *Mimesis: las imágenes y las cosas*, Madrid, La Balsa de la Medusa, Visor, 1987, p. 106

Hasta el siglo pasado en que el pintor Delacroix escribe en su diario, el 1 de marzo de 1989, que se empieza siempre por imitar. Está convencido de que lo que se llama creación en los grandes artistas no es más que una manera peculiar de cada uno de ver, coordinar y representar la naturaleza¹⁷. Y así se podría continuar con una larga serie de conceptos que corroboran esta idea. Hasta casi principios del siglo XX, los artistas buscarán sus modelos en la naturaleza o en las propuestas de arte del pasado¹⁸. La forma de trabajar de los artistas hasta la época contemporánea sigue una metodología científica.



II. 1.6 Leonardo da Vinci, dibujo de 1504-6. Estudio anatómico de hombre

En el siglo XX y en uno de los talleres de grabado y estampación más importantes, el *Atelier 17*, (fundado por Stanley William Hayter), se dieron cita y trabajaron artistas de la importancia de Picasso, Miró, Dalí, Chagall, Matta, Max Ernst, Rauschenberg. El fundador sostiene lo siguiente:

*Mi aproximación al arte es fundamentalmente experimental. Sostengo que el arte -pintura, grabado, escultura etc.- es un medio para la búsqueda o la persecución del conocimiento antes que un modo de producir objetos de placer. Junto a disciplinas como la física o la matemática, así como la música o la poesía, el arte es un intento de entender y profundizar nuestro conocimiento de la vida, nuestra relación con el mundo, más todavía, es un modo de buscar los instrumentos para dividir o separar este tipo de experiencia con otras.*¹⁹

¹⁷ **Eugène Delacroix**, *El puente de la visión. Antología de los diarios*, introducción y notas de Guillermo Solana Díez, Madrid, Tecnos, 1988, p.113

¹⁸ **M^a José Martínez Justicia**, *Historia y Teoría de la conservación y restauración artística*, Madrid, Tecnos, 2001, p. 427

¹⁹ **Stanley William Hayter**, 1969 en *Hayter e l'Atelier 17*, Milano, Electa, 1990, p. 10. Traducción del italiano de Nuria Barahona

Una vez llegado a este punto, si arte y ciencia son el conocimiento y la vida, se van a desentrañar las claves del proceso para acometer de forma rigurosa las tareas de conservación de los Bienes Culturales y de forma concreta de las láminas de grabado de zinc.

1.1.3. La necesidad de conservar y restaurar

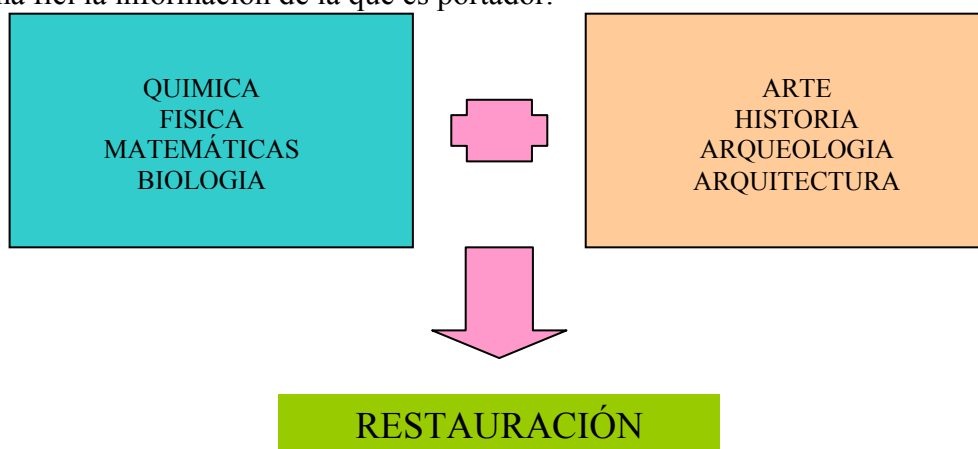
En este trabajo se parte del planteamiento siguiente: *La restauración como método, que se debe a la unión de ciencia y arte con el fin de conservar.* Conservar por múltiples y evidentes razones.

La primera necesidad de conservar surge en el momento en que se produce el paso de un ser humano situado en un presente eterno a un ser humano cuyo presente interrumpido experimenta una solución de continuidad con respecto a un futuro más o menos lejano, un mañana, entonces surge el deseo de conservación²⁰.

El desarrollo de la comunicación permitirá la transmisión de los resultados de sus conocimientos, que será lo primero que conserve el ser humano. Es decir, es un hecho que el ser humano se desarrolla en un tiempo histórico y son necesarias varias generaciones para concluir etapas de ese conocimiento que por otro lado es infinito.

La restauración por tanto es la disciplina que combina arte y ciencia en una simbiosis perfecta para transmitir esa comunicación. Se accede a ella a través de las bellas artes, lo que supone un acercamiento estético desde un punto de vista filosófico, pero para llevar a cabo cualquiera de las operaciones necesarias para conservar o detener el deterioro de una obra es imprescindible una metodología científica. Sólo contemplando ambas en igual proporción se puede llegar a intervenir en una obra de forma adecuada (Il. 1.7.).

Cualquier bien cultural que requiera una intervención para ralentizar su deterioro deberá ser abordado tanto desde la estética como desde la ciencia para transmitir de forma fiel la información de la que es portador.



Il. 1.7. La restauración como método que se debe a la unión de ciencia y arte con el fin de conservar

²⁰ **M^a Dolores Ruiz de Lacanal**, *El conservador-restaurador de bienes culturales, definición de una profesión*, Madrid, Síntesis, 1999 p. 17

Si se trata de abordar el problema de la conservación de láminas de grabado de zinc en el arte contemporáneo, en primer lugar se ha retrocedido hasta encontrar cual es el motor que promueve la búsqueda de conocimiento en ciencia y arte. Es existencial en ambos casos; a continuación se va tratar de ilustrar desde ambas perspectivas. Idéntica es la búsqueda que lleva a los artistas y a los científicos a indagar en el conocimiento del mundo. El punto de partida de este planteamiento es sociológico. El artista o el científico como ser humano que a través de su vivencia cotidiana, combina su personalidad estética y empírica en esa búsqueda.

A continuación una carta de presentación escrita por el mismo Leonardo da Vinci en 1482, para Ludovico Sforza, señor de Milán, donde ilustra de forma muy gráfica esta simbiosis:

No tengo par en la fabricación de puentes, fortificaciones, catapultas y otros muchos dispositivos secretos que no me atrevo a confiar en este papel. Mis pinturas y esculturas pueden compararse ventajosamente a las de cualquier otro artista. Soy maestro en contar acertijos y atar nudos. Y hago pasteles que no tienen igual²¹.

El grabado es materia partícipe de todas. Antaño sólo permitía la transmisión del conocimiento a través de la multiplicidad de imágenes, después desarrolló un espacio creativo, donde el artista profundiza en su investigación existencial o vital, a través del ingenio en la construcción de imágenes, con imaginación, creatividad, alquimia y cocina de los materiales y técnicas de las que se sirve el grabado en ese proceso constructivo.

Se considera que el simple mantenimiento de una obra preciada es conservación²². Para encontrar ejemplos de actitudes conservadoras de objetos a los que se les da un valor especial se puede observar que en yacimientos prehistóricos se han descubierto objetos de periodos anteriores. Sin embargo las primeras referencias sobre las actitudes conservadoras las encontramos en Egipto y Oriente Medio, donde la constante búsqueda de la eternidad es un claro ejemplo del interés de la humanidad por conservar lo que le es más valioso: la vida y sus manifestaciones. Lo harán mediante la estabilidad de la materia, por ejemplo, a través de la momificación.²³ Esta actitud está plenamente vigente en la actualidad. Es a lo que se dedica la conservación y restauración de Bienes Culturales.

En la Antigua Grecia había un claro interés conservacionista que se hace patente por una cuidadosa selección de materiales y técnicas que se van a desarrollar hasta principios del siglo XX, y por la aplicación de medidas posteriores para evitar o ralentizar la degradación. Una parte importante de esta información procede de la literatura; así Platón²⁴ se refiere al ciprés como soporte idóneo y Teofrasto a algunas partes del abeto. En general empleaban tanto en pintura como en

²¹ **Shelagh y Jonathan Routh**, *Notas de Cocina de Leonardo da Vinci*, Madrid, Ediciones Temas de hoy, 2002, p. 42

²² **Ana M^a Macarrón**, *Historia de la Conservación y Restauración desde la Antigüedad hasta el s. XX*.

Madrid, Tecnos, 2002, p. 19

²³ **Ibíd.**, p.19

²⁴ *Leyes* V 741c

escultura, maderas duras y resinosas más resistentes al ataque de xilófagos. La aplicación de películas protectoras también se hace de igual manera tanto en pintura como en escultura. Plinio en el siguiente texto procedente de su *Historia Natural* habla del *atramentum* o barniz protector, aplicado por Apeles²⁵ pintor griego muy admirado del que sólo se tienen referencias escritas de sus obras pues físicamente y a pesar de sus cuidados no se ha conservado ninguna:

Sus descubrimientos en el arte fueron útiles a muchos otros, pero hubo uno que nadie pudo imitar: cuando terminaba una obra, le daba una capa de "atramentum" tan fina que reflejaba y producía un color blanco de gran claridad, preservando al cuadro del polvo y la suciedad; no era visible más que a corta distancia, pero incluso de este modo, debido a la maestría con que estaba hecha, la claridad de los colores no dañaba la vista (...)

La Ganosis, o barniz encerado, es la protección aplicada a las esculturas de mármol y una capa de cera o *bitumen* en el caso del bronce; ambas protegen pero también fijan el polvo y la suciedad por lo que necesitan un mantenimiento constante, lo que denota una actitud claramente conservadora, que culmina en la época de Constantino durante el Imperio Romano con la creación del cargo público del restaurador²⁶, *curator estatuarum*, encargado del inventario y mantenimiento de las estatuas.

Inicialmente las medidas que se adoptan para la conservación de las obras las aplican los artistas, quienes ponen sumo cuidado en los materiales y procedimientos que emplean en su elaboración con la intención de hacerlas perdurables en el tiempo. Son muy numerosas las referencias que los artistas hacen respecto a la conservación de sus obras. En la época medieval aparecen los tratados de pintura donde se marcan pautas a seguir y se dan recomendaciones para la buena ejecución tanto física como estética de las obras de arte. En el siglo XIV, el pintor Cennino Cennini, pasará a la historia por su *Libro del Arte*²⁷ que es un ameno recetario de preparación y utilización de materiales pictóricos diversos, compatibilidades entre ellos y recomendaciones a los pintores incluso sobre pautas de comportamiento que deben seguir para obtener el mejor rendimiento en la ejecución de su oficio, lo que coincide con la idea expuesta al inicio de la interacción entre arte, conocimiento y vida.

Los artistas en esta época serán considerados artesanos y por ello estarán agrupados en gremios que controlan la formación, la producción y la vida cotidiana de los mismos. Se encargan de controlar la calidad material de las obras en aras de su perdurabilidad. No será hasta el periodo del Renacimiento en que los artistas saldrán de los Gremios considerándose humanistas. En este periodo los propios artistas intervendrán en los procesos de conservación y restauración de las obras artísticas con mayor o menor acierto. Pero en general, aplican la primera

²⁵ Citado por M^a José Martínez Justicia, 2001, *Opus-cit*, , p. 55, y por Ana M^a Macarrón, *Opus-cit*, 2002, p. 25

²⁶ Ana M^a Macarrón, *Opus cit*, p. 42

²⁷ Cennino Cennini. *Tratado de la Pintura*, Barcelona, Manuales Meseguer 1979

medida preventiva al continuar la tradición del cuidado y selección de los materiales y procedimientos artísticos para una mayor duración de las obras.

Salvo excepciones como la del gran humanista Leonardo da Vinci del que se han conservado pocas obras pictóricas, por su afán investigador en técnicas y procedimientos.

La profesión de restaurador como tal aparece a finales del s. XVIII, diferenciándose su actividad de la de los artistas, y con la aparición de los laboratorios o talleres de restauración de los grandes museos. Desde esa época su desarrollo ha ido en progresión geométrica, a la vez que agrupa todas las diversas disciplinas que tienen que ver con la creación de los que en la actualidad se denominan Bienes Culturales, dentro de los cuales indefectiblemente se encuentra el grabado.

Para acometer las operaciones de conservación y restauración de láminas de grabado en el siglo XXI se contemplan de forma rigurosa las interacciones entre arte y ciencia con la búsqueda existencial del conocimiento.

La realización de este trabajo de investigación es muy rica porque supone un aprendizaje profundo en el conocimiento del arte desde un punto de vista metódico y científico, que conduce en primer lugar a un estudio profundo de la materia que conforma la obra, o bien cultural, como vehículo o canalización de la necesidad expresiva de los artistas en su proceso creativo, estrechamente relacionado con la investigación del mundo que les rodea, en todos los planos, bien sea físico u onírico; los límites entre ambos varían dependiendo de la sensibilidad y en muchos casos llegan a desaparecer.

La ciencia, aunque a priori pudiera parecer lo contrario, plantea un acercamiento mucho más abstracto que el arte.

Parafraseando al Premio Nobel de Química 2001, *la química es la ciencia de la creatividad*²⁸, y al igual que el arte no sólo se dedica a observar la naturaleza sino que es preciso crear, *construir nuevos compuestos y moléculas*, que sean útiles. Se trata pues de crear o construir un nuevo sistema que permita conservar las matrices para el futuro.

²⁸ **Ryoji Noyori**, entrevista concedida al diario El País publicada el 12 de febrero de 2003.

1.2. OBJETIVOS

Convencer a un restaurador de metales de que una plancha grabada es algo diferente de un manillar de bicicleta no es tarea fácil (...)

Jaume Pla
Grabador

1.2.1. Aproximación a la obra. El restaurador Marco Polo

La primera aproximación que el restaurador debe hacer con las planchas de grabado es física y estética. Debe partir desde el campo del arte y concluir en el campo de la ciencia. A continuación el texto de Italo Calvino²⁹ sirve para ilustrar cual es el oficio del restaurador, que como Marco Polo viajero y explorador del mundo, incluso de lo mas mínimo, partiendo de la materia física, alcanza un grado de penetración y profundidad en el conocimiento estético de dimensiones inusitadas:

... Entonces Marco Polo habló: - tu tablero, Majestad, es una taracea de dos maderas: ébano y arce. La tesela sobre la cual fija tu mirada luminosa fue tallada en un estrato del tronco que creció en un año de sequía: ¿ves cómo se disponen las fibras? Aquí se distingue un nudo apenas insinuado: una yema trató de despuntar un día de primavera precoz, pero la helada de la noche la obligó a desistir -. El gran Kan no había notado hasta entonces que el extranjero supiera expresarse con tanta fluidez en su lengua, pero no era esto lo que le pasmaba. – Aquí hay un poro más grande: tal vez fuera el nido de una larva, no de carcoma, porque apenas hubiera seguido cavando, sino de un brugo que royó las hojas y fue la causa de que se eligiera el árbol para talarlo...

Este borde lo talló el ebanista con la gubia para que se adhiriera al cuadrado vecino, mas saliente...

La cantidad de cosas que se podían leer en un trocito de madera liso y vacío abismaba a Kublai; Polo le estaba hablando ya de los bosques de ébano, de las balsas de troncos que descienden los ríos, de los atracaderos, de las mujeres en las ventanas...

En esta aproximación a lo originario que sugiere Marco Polo, se puede deducir la complejidad fenomenológica latente en toda actividad humana. En este sentido primeramente el artista grabador demanda una interpretación tanto desde la estética como de la hermeneútica, la materia manipulada y la técnica como voluntad de manipulación³⁰, que el restaurador, como Marco Polo hace con la

²⁹ **Italo Calvino** *Seis propuestas para el próximo milenio*, Madrid, Siruela/Bolsillo, 1995, p. 87-88. Lo cita **Juan Martínez Moro**, *Un ensayo sobre grabado (a finales del siglo XX)*, Santander, Creática, 1998, p. 57

³⁰ **Ibíd.**, p. 57

tesela, debe ser capaz de leer e interpretar, para asegurar con pleno conocimiento que su intervención contemplará y respetará ambos campos, es decir, la obra en sí. La restauración como *diálogo*³¹ con la obra de arte o proceso dinámico de comunicación. Analizando los mismos factores que intervienen en la investigación de otras fuentes, *la restauración contempla, lee, comprende, respeta e interviene para transmitir la información de manera fiel, legítima y honesta.*

En el caso del grabado la conservación es especialmente importante pues el hecho de la multiplicidad lo lleva implícito por posibilidad, considerando obviamente la estampa como fin y la plancha como medio. Por ello quizá hasta ahora se ha dado más importancia a la conservación de las estampas que de las planchas. También ha sucedido lo mismo con disciplinas como la fotografía, daguerrotipos, el cine donde las películas son el medio y el fin en sí mismo y sin embargo en la actualidad hay programas específicos de conservación y restauración de estos fondos.

Los propios artistas serán los primeros en opinar acerca de la permanencia de sus obras.

Eugene Delacroix pintor y grabador apunta en su diario del 3 de abril de 1860 acerca de *la fragilidad de las obras pictóricas y demás*³²:

(...) un pintor, al ser cada una de sus obras única y al estar expuesta a más posibilidades de destrucción, o lo que quizás sea peor, de alteración, tiene muchos más motivos para intentar producir muchas obras para que al menos algunas puedan perdurar. (...)

En cuanto a las matrices grabadas, Goya es mucho más explícito pues considera que la conservación de las láminas de la serie de los Caprichos puede peligrar por la temática. Así decide en 1803 cederlas a la Real Calcografía a cambio de una pensión Real a favor de su hijo³³. Esta institución española se crea el 17 de septiembre de 1789 *“con el objetivo de constituer un depósito de planchas grabadas para su conservación y estampación dándole a conocer al público y haciéndole accesible este noble arte”*³⁴.

La fundación de esta institución fue precedida por la de sus homólogas en Roma en 1738 y la francesa, durante el reinado de Luis XIV que llegó a ser la actual Calcografía Nacional del Louvre. A éstas, más recientemente ha venido a unirse la Calcografía Nacional belga. Estas son las únicas instituciones que existen en la actualidad con el fin de conservar, estampar y difundir el noble arte del grabado. La Calcografía Nacional de Madrid continua incrementando el fondo con la adquisición de planchas contemporáneas, constituyéndose en la única institución de estas características del país, de lo que se deduce que será una referencia importante en la elaboración de este trabajo.

³¹ **M^a José Martínez Justicia**, *Opus- cit*, p. 23

³² **Eugène Delacroix**, *El puente de la visión. Antología de los diarios*, introducción y notas de Guillermo Solana Díez, Madrid, Tecnos, 1988, p.125

³³ **Juan Carrete Parrondo** en *La Real Calcografía de Madrid, Goya y sus contemporáneos*. Madrid, Ministerio de Asuntos Exteriores. Dirección General de Relaciones Culturales, 1984, p. 20

³⁴ **Ibídem**, p. 19

1.2.2. Conservación de arte-grabado contemporáneo

La Conservación y restauración de Bienes Culturales tiene que resolver ante sí el reto de la intervención de las obras contemporáneas. Esto se debe en primer lugar al creciente interés de los artistas en la investigación de nuevas técnicas y materiales. Lo que conlleva una doble dificultad: por un lado los materiales y técnicas utilizadas son tan novedosos que no ha pasado el tiempo necesario para conocer sus procesos de degradación. Lo mismo sucede con los materiales y herramientas que se pueden utilizar para restaurarlos.

Para llevar a cabo de forma adecuada las intervenciones en conservación y restauración, se exige la realización de estudios completos sobre ellas. Estos incluirían estudios histórico-artísticos, estudios tecnológicos de materia constitutiva y técnica de ejecución, estudio etiológico de las causas de las alteraciones³⁵. Hay que aplicar en la metodología de la restauración el estudio científico de los materiales y sus características, comprobando las reacciones de los mismos en materiales de sacrificio disponibles o réplicas³⁶, hasta encontrar los más adecuados.

La investigación en conservación de grabado calcográfico, como se mencionó con anterioridad es escasa y bastante reciente. Desde los años ochenta del siglo XX es concretamente en España e Italia es donde se han realizado estudios referentes a las láminas de grabado de cobre³⁷ en el caso español y zinc en el caso italiano³⁸. Acaba de aparecer una nueva referencia sobre la limpieza del zinc con plasma en Cataluña³⁹.

En el arte contemporáneo una gran mayoría de artistas emplean el zinc como metal base de sus matrices de grabado. De lo que se deduce lógicamente que uno de los primeros temas a abordar es el estudio y la caracterización del zinc de las planchas de grabado para reunir la información precisa, conocer el deterioro natural por envejecimiento de la materia, casual y por uso; y poder así frenar los mecanismos de deterioro, que permitan no sólo, conservar las matrices de forma adecuada sino también, que para ello no se requieran infraestructuras complejas

³⁵ **Ana González Mozo** “Estudio y documentación de obras de arte” en **Ana Mª Macarrón**, *La Conservación y Restauración en el s. XX*. Madrid, Tecnos, 1998, p. 53

³⁶ La réplica es la forma habitual de trabajo en el ámbito científico e industrial, no ha ocurrido lo mismo en restauración, pero **Teresa Escotado Ibor** recoge esta idea en el apéndice “La problemática de la obra de arte contemporáneo” en **Ana Mª Macarrón**, 1998, *opus-cit* p. 207.

³⁷ En Madrid en 1993 se publicó el siguiente trabajo. Memoria final del Proyecto: *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación*. Fue realizado por el doctor Eduardo Otero Soria en colaboración con la Calcografía Nacional, y financiado por Dirección General de Investigación Científica y Técnica. Ref. PB-87-0444.

³⁸ **Antonio Zappala**, “Estudios y propuestas para la restauración y conservación de las matrices calcográficas”. Del libro: *Morandi la Obra Gráfica, Analogía y Contrastes*. Roma, 1993. Electa. Y de ambos metales zinc y cobre en **Anna Grelle Iusco**, *Matrici metalliche incise, Il problema della Conservazione e restauro dalla calcografia romana all'istituto nazionale per la grafica*, Roma Artemide edizioni, 1998

³⁹ **Mercedes Alonso, Salvador Borrós y Joan Esteve**, “Método para la restauración de planchas calcográficas de cinc mediante la técnica de plasma frío” en *Goya, revista de arte*, 283-284(2001), 308-313.

de equipamiento y/o materiales, que sean lo más ecológicos posible tanto para el medio ambiente como para el restaurador que manipula las piezas.

Para llevarlo a cabo se va a comenzar a documentar la aparición del zinc como metal y su empleo en la fabricación de bienes culturales hasta su utilización por parte de los grabadores. El tratamiento superficial que los procedimientos de grabado infieren a la superficie, le dan un acabado diferente a cualquier otro bien cultural realizado con el mismo material, además de influir de forma determinante en su conservación. Por ello, se requiere un estudio científico de las técnicas de grabado más empleadas por los artistas contemporáneos, con su registro en las estampaciones correspondientes para determinar como influyen en su conservación.

Antes de ello hay conceptos, criterios y metodología de Restauración que se aplican en la actualidad⁴⁰ y que se han de contemplar y aplicar a las láminas de grabado de zinc como son:

- Anteponer la conservación a la restauración.
- Respeto a todos los valores documentales, lo que incluye el mantenimiento en buen estado del metal por el que se canaliza el grabado y respeto de la pátina estable considerándola como la acción del tiempo sobre la plancha.
- En casi ningún caso se reintegran las planchas, siempre y cuando no suponga peligro para la integridad física de la obra. En este caso la reintegración sería consolidación con función física no estética.
- Aun cuando existan estampas anteriores a la pérdida no se reintegrará la lámina, pues se facilita la edición posterior al daño, considerándose falsificación.
- Empleo de materiales estables y reversibles a fin de facilitar futuras intervenciones aportando la documentación necesaria.
- Empleo de materiales no contaminantes, tanto para los restauradores como para el medio ambiente.
- Soluciones prácticas que no requieran un equipamiento complicado de adquisición y manipulación.
- Investigación que permita efectuar una diagnosis completa previa a la restauración y documentación completa de la misma.
- Contemplar el placer estético, la honestidad histórica y la funcionalidad⁴¹, pues como se mencionó anteriormente, las planchas son un medio para obtener las estampas y no un fin en sí mismas.

⁴⁰ **Ana María Macarrón Miguel**, *Historia de la Conservación y Restauración de Antigüedad hasta finales del siglo XIX*. Madrid 1995. Tecnos, p. 183

Sucede también que existen colecciones que por motivos precisamente de conservación no “volverán” a ser estampadas. La funcionalidad del objeto se suprime pasando a primer lugar el placer estético y la honestidad histórica.

No obstante una de las premisas de este trabajo es que los tratamientos que se deriven de él permitan estampaciones a futuro si así lo requiriesen las circunstancias del momento.

Uno de los principios fundamentales que debe observar el restaurador de obra contemporánea es que debe dialogar y respetar la opinión del artista grabador respecto a la conservación de las mismas. Incluso cuando suponga la transformación o destrucción de las planchas como tal. Un buen ejemplo es el punto de vista diferente que plantea Jasper Johns, conservar para reinterpretar:

En grabado sería perfectamente razonable no destruir nunca las imágenes de las planchas o las piedras, para poder disponer de ellas en nuevas obras y nuevas combinaciones

E incluso grabadores que como Hayter introducen el concepto de tridimensionalidad de la plancha de grabado y propone un ejercicio a practicar por todo grabador el trabajo de una plancha con un fin último destructivo, esto es agotando todas sus posibilidades físicas y plásticas⁴²:

*La plancha de grabado no se consume (...) permanece como una huella de la memoria*⁴³

Como último ejemplo cabe mencionar al artista contemporáneo Víctor Frías Salazar que emplea la plancha como fin en sí misma, sustituye el papel y realiza impresiones sobre la propia plancha.

Ante esta diversidad de opciones el restaurador, ante todo debe respetar la preferencia del artista. Exponer y argumentar de la necesidad de conservar en la medida de lo posible su trabajo, pero es el creador quien tiene la última palabra.

⁴¹ En este punto se discrepa con el gran teórico de la restauración Cesare Brandi, que considera la “funcionalidad como un aspecto secundario o colateral,... nunca lo primario o fundamental en lo que respecta a la obra de arte en cuanto tal”.

⁴² **Juan Martínez Moro**, 1998, *Opus-cit*, p. 83

⁴³ **Juan Martínez Moro**, *Ibidem*, p. 79

II. INTRODUCCIÓN

II. INTRODUCCIÓN

2.1. El zinc

2.1.1. Introducción histórica

La utilización de los metales se remonta al principio de los tiempos, pero la primera referencia escrita que se conserva del trabajo en metal, aparece en la Biblia. En el Antiguo Testamento uno de los primeros descendientes de Caín, Tubal-Caín, era maestro de herreros y caldereros (Génesis 4:20).⁴⁴ Probablemente se utilizó cobre nativo, después bronce, latón y hierro. Para encontrar las primeras referencias de la utilización del metal que nos ocupa hay que remontarse por lo menos mil años y encontramos que en la India y en China especialmente, donde hay datos de piezas conteniendo zinc en bronce de la época Han y en latones de la época post-Han, estamos hablando del año 220 a. C. En esta época el zinc era el tercer componente de la aleación conocida como Paitung o Paktong (Cu-Ni-Zn)⁴⁵.

La aparición del zinc en la historia tendrá una gran importancia pues como defiende el historiador Tylecote⁴⁶ será la principal diferencia entre los periodos denominados Edad del Bronce y Edad del hierro. El zinc aparece pero no de forma aislada sino formando parte de los bronce, en los compuestos de cobre base y el trabajo del oro. Así encontramos que los bronce datados entre 1800-1400 a. C. en Palestina y Chipre contienen un 3% de zinc, incluso hay objetos de Palestina que contienen un 23%, lo que demuestra que su presencia no es accidental⁴⁷.

En China, entre los años 200 a. C. y 200 d. C., se encuentran depósitos accidentales de zinc condensado producido durante el proceso de elaboración del latón calamina. Se encuentran referencias escritas⁴⁸, en las que cuentan como hacer maleable el zinc para la fabricación de monedas y espejos, que serían los primeros bienes culturales elaborados enteramente de zinc. Más adelante durante la Dinastía Ming (1368-1644) se elaboraron monedas con un contenido del 97-99% de zinc y 1-2,4 % de cobre, además de incrementarse el porcentaje de zinc contenido en los latones. En 1585 se producían y exportaban lingotes de zinc de 60 kg. de peso⁴⁹.

Siguiendo el rastro de los objetos fabricados con zinc en Europa, concretamente a Grecia, Strabos, en Mysia, hace referencia a este metal blanco, al que denomina plata falsa; en este lugar se encontraron depósitos de blenda⁵⁰, y otros sulfuros. Hay historiadores⁵¹ que dicen que el Partenón de Atenas estuvo una vez cubierto de láminas de zinc, pero no se ha podido demostrar. En Transilvania apareció una

⁴⁴ www.biblia.com

⁴⁵ **R.F Tylecote**, *A History of Metallurgy*. London 3ª Ed. Metals Society, 1984, p. 37

⁴⁶ Uno de los principales investigadores de la historia de la Metalurgia

⁴⁷ **R.F Tylecote**, Opus-cit, p. 48

⁴⁸ **José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester** *Metalurgia Extractiva*. Vol. II *Procesos de obtención*. Madrid, Ed. Síntesis, 2000, p. 320.

⁴⁹ **R.F Tylecote**, Opus-cit, p. 77

⁵⁰ sulfuro de zinc

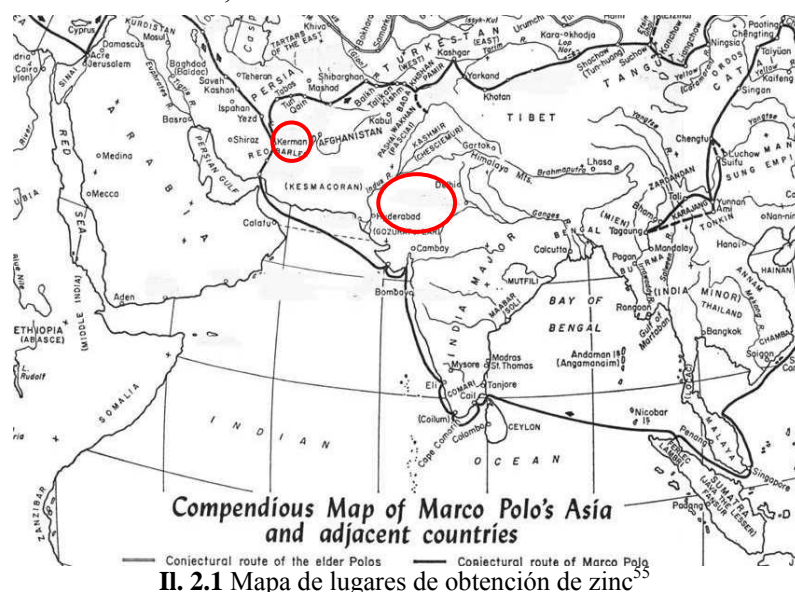
⁵¹ **Ronald Racek**. www.iza.com/zwo_org/Basics/0211.htm

estatuilla y en las ruinas de Pompeya un frontal de fuente. En la época romana (200 a. C.) existen referencias en las que se puede probar el uso del zinc por los romanos. En tiempos de Augusto, se describe un procedimiento para fabricar latón, reduciendo lentamente óxido de zinc en un crisol lleno de chatarra de cobre. La chatarra incorporaba lentamente el zinc vaporizado y luego se elevaba la temperatura para proceder a la fusión de la aleación.⁵²

En el siglo XIV Marco Polo⁵³ (Il. 2.1) hace mención a la producción de zinc en Cobinan cerca de Kerman o Cherman, en Irán (Persia), y describe el calentamiento del mineral de zinc para la obtención del óxido de zinc (atutía, empleada en medicina o spodium que es el óxido de zinc obtenido por sublimación) (ver Il. 2.3⁵⁴):

(...) En Cobinan (...) se hace la atutía que es muy buena para los males de ojos. Y también se hace el spodium, que yo he visto hacer, y os voy a decir como lo hacen. Toman tierra de una veta que excavan en una montaña de la región que es buena para ello, y la meten en un gran horno de fuego ardiente; encima de la bóveda del horno está colocada una rejilla de hierro muy fina. El humo y el vapor que salen del agua en virtud del fuego y que retiene la rejilla de hierro se endurece al enfriarse, y eso es la atutía; lo que en el fuego queda de esta tierra, el cagafierro que queda en el fondo del horno, se llama spodium (...)

En el año de 1340 aparece una referencia detallando que en el norte de Kerman, este de Irán, concretamente en Deh Qualeh, (Il. 2.1 círculo rojo pequeño) hubo una enorme producción de zinc, que debió ser destinada a la fabricación de latón y una pequeña cantidad de óxido de zinc para hacer ungüento para ojos. La mena conteniendo zinc fue cimentada, humedecida y se formaron barras de 50 cm. de largo por 2cm. de diámetro;



⁵² José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester. Opus-cit p. 320

⁵³ Marco Polo, *Libro de las maravillas*, España, Suma de letras S.L., 2000, p. 95.

⁵⁴ <http://www.silk-road.com/artl/marcopolo.shtml>

⁵⁴ http://www.iza.com/zwo_org/Basics/02.htm.

⁵⁵ <http://www.silk-road.com/artl/marcopolo.shtml>

éstas se calentaban en el horno y el zinc volatilizado se recolectaba como óxido en un condensador situado en la parte superior del horno. En esta zona se han encontrado grandes cantidades de lingotes o barras de zinc gastadas.

Entre los siglos X al XVI, en la India, en la zona de Rajasthan, concretamente en Zawar hubo una considerable producción de zinc (ver Il. 2.1 círculo rojo). Recientemente han aparecido numerosos restos metalúrgicos y mineros como: montones de pequeñas retortas de barro cocido, de 25 cm de largo y 15 cm de diámetro, alargaderas, condensadores y grandes escoriales y escombreras, de lo que se puede deducir, en un cálculo estimado, la extracción de unas 100.000 toneladas de zinc metálico⁵⁶.

En el mundo occidental al igual que en China hay que esperar a la Edad Media para la introducción del zinc metálico. Lo descubrió Paracelsus en el siglo XVI.

Durante los siglos XVI y XVII Europa importa desde Asia cantidades importantes de placas de zinc llamadas “*Spelter*”⁵⁷. A partir de 1605 se importaba por la *East India Company*. Este, sin duda, venía de China donde, como se mencionó anteriormente, se venía usando para la acuñación de monedas desde la Dinastía *Ming*.

En 1585 se produjeron lingotes o barras de 60 kg con un contenido del 98% en zinc y trazas de hierro y plomo⁵⁸.

Más adelante, en 1785, se perdieron en el puerto de *Gothenburg* un paquete de lingotes en su camino de China a Suecia, que recuperados en 1872, se analizaron y resultaron de una pureza superior al 98.99%.⁵⁹

El descubrimiento tardío en Europa del zinc metálico puede ser ocasionado por ser relativa la dificultad en su producción.

Proceso de producción

Como óxido de zinc no puede ser reducido con carbón a temperaturas inferiores a 1000°C. Tales temperaturas son fáciles de obtener con un fuelle, pero el problema estriba en que el zinc funde a 420°C y el metal producido está en fase vapor, por lo que se requieren precauciones especiales para condensarlo de forma adecuada. Por este motivo probablemente el zinc tardó mucho más en aparecer en la escena histórica, en comparación con el cobre, plomo, estaño o hierro.

En China en un libro de metalurgia datado en 1637 aparece una referencia de la producción del zinc en crisoles sellados o precintados. La carga consiste en una mezcla de calamina⁶⁰ y carbón, una vez calentado el crisol, el zinc se deposita en su parte superior y se recupera por fractura del mismo (ver il. 2.2⁶¹).

⁵⁶ **R.F Tylecote.** Opus-cit, p. 77

⁵⁷ **José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester.** Opus-cit, p 320.

⁵⁸ **R.F Tylecote.** Opus-cit, p. 77

⁵⁹ **Ibidem** p 102

⁶⁰ Carbonato de zinc

⁶¹ http://www.iza.com/zwo_org/Basics/02.htm

La primera aparición del zinc procede de Aristóteles que en *De Mirabilibus*, 62 lo define como cobre de Mossynocci de color blanco y brillante.



II. 2.2. Método chino para producir el zinc alrededor de 1600.

El médico griego Dioscórides lo define como “cadmia”, y aparece en los hornos de cobre, ver ilustración¹ 3.4., dónde la chimenea (F) contenía platos de hierro donde se adherían las sustancias más volátiles. Cadmia es un mineral de arsénico cobalto y zinc, obtenido a partir de escorias. Este mineral se introducía en crisoles que se calentaban con leña hasta que se producía la sublimación, resultando un producto gris o marrón al que los alquimistas llamaban cadmia sublimata, que es uno de los primeros procesos de obtención del zinc.



II. 2.3. Método indio para la producción del zinc.

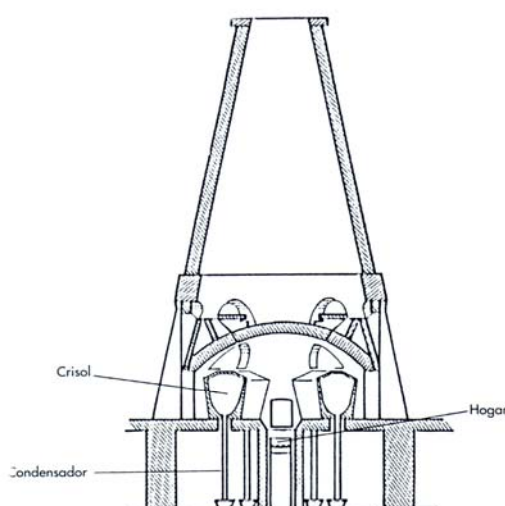


A—FURNACES. B—VAULTED ROOF. C—COLUMNS. D—DUST-CHAMBER. E—OPENING. F—CHIMNEY. G—WINDOW. H—DOOR. I—CHUTE.

II. 2.4. Horno de cobre, donde se recogía “cadmia” mineral de arsénico, cobalto y zinc. Ilustración del libro *Re Metálica* 1556

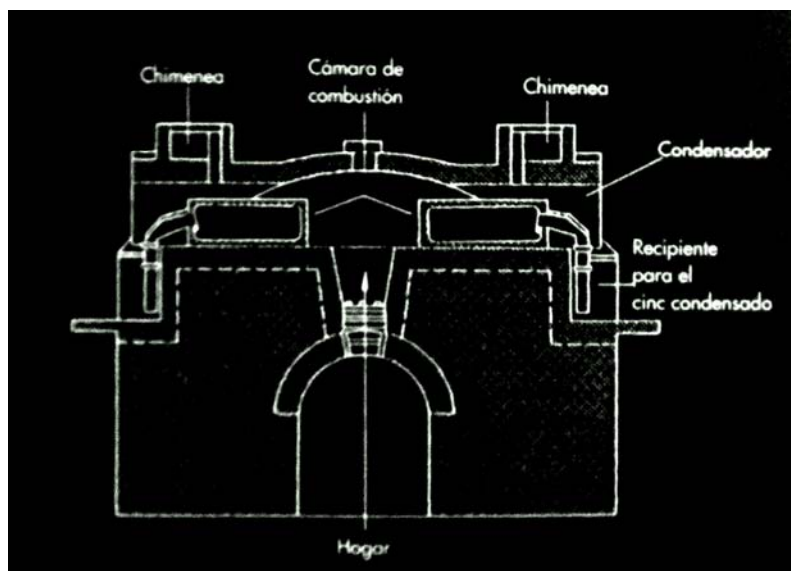
En 1740 se construye la primera planta de extracción en Europa⁶², los ingleses importaron de China la tecnología de fabricación. *William Champion*, hijo de *Nehemiah Champion*, socio fundador de la *Bristol Brass Wire Company* fundada en 1702, crea a su vez la compañía *Warmley* cerca de Bristol también y allí actualiza el método de la retorta vertical en 1738, y lo patenta dos años más tarde. (Il. 2.5).

El método *Champion* consiste en calentar la carga en un crisol con tapa horadado en la base, se coloca un tubo con hierro (alargadera condensadora) que conduce el vapor hacia otro crisol con agua situado en una zona baja más fría, donde se condensa el vapor de zinc. Los crisoles calientes se cargaban con capas alternativas de cobre y una mezcla de carbón y luego se tapaban. El proceso de extracción duraba cerca de setenta horas; durante este tiempo los crisoles dispuestos en círculo producían unos 400 kg de zinc metálico.



Il. 2.5. Horno inglés para la producción de zinc con crisoles verticales⁶³

A pesar de que este proceso supuso un gran avance metalúrgico, era laborioso y térmicamente insuficiente.⁶⁴



A finales de siglo, en Silesia, comienza la obtención del zinc en hornos de vidrio, en los que se introducían las retortas, saliendo gases y vapores por la parte alta de la carga a un condensador que drenaba el metal a un plato (Il. 2.6.).

Il. 2.6. Horno de Silesia para la reducción de zinc en retortas horizontales (según Morgan, 1977)⁶⁵

⁶² Lorna R. Green and David Thickett. *Modern Metals in Museum Collections*. Department of Conservation British Museum. London p 262

⁶³ José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester. *Metalurgia Extractiva Vol. II Procesos de obtención*. Madrid, Ed. Síntesis. 2000, Fig. 6 a, p. 321.

⁶⁴ R. F. Tylecote, *Opus-cit*, p. 132.

Pero la laminación del zinc no se realizará hasta el año 1812 en Lieja, donde *Abbe Doney* desde 1807 desarrolló un horno de reverbero con la posibilidad de cargar varias retortas horizontales, que finalmente se construyeron de sección elíptica, con sus correspondientes condensadores acoplados en la capa exterior del horno. Hasta el año 1953 el 50% de la producción mundial de zinc era procedente de retortas horizontales de este tipo.⁶⁶

En América, en Estados Unidos, se instala el proceso belga a mediados del siglo XIX y con él se implanta la laminación de zinc. Pocas mejoras se consiguieron en esta segunda mitad de siglo, fuera de la mejoría de la calidad y durabilidad de las retortas, algunos ahorros de energía y mejoras en la condensación y recolección del metal.

Pero la verdadera revolución fue el descubrimiento de la flotación con espumas a principios del siglo XX, en particular cuando se puso en marcha la flotación diferencial.⁶⁷

La Primera Guerra Mundial supuso una demanda que hizo aumentar la producción de zinc y es entonces cuando el proceso electrolítico se desarrolló de forma industrial.

En los años treinta en la Compañía de Zinc de *New Jersey* se descubre el horno de retorta vertical y se continúa desarrollando en *St. Joseph* y *New Jersey*. Sin embargo a pesar de que la reducción en horno eléctrico comenzó a principios de siglo en Suecia, no

fue hasta que el horno de *St. Joseph* se puso en marcha en 1930, para la producción de óxido de zinc, que se dispuso de una tecnología bastante desarrollada. Una buena fabricación de sinterización y la condensación del zinc mediante salpicaduras del metal fundido permitieron la obtención del metal, a escala comercial en ambos procesos.

En los años cincuenta, la invención del horno *Imperial Smelting*, permite la elaboración de zinc en horno de cuba, que conlleva una sinterización distinta y un condensador de plomo fundido.⁶⁸

Hoy en día, comenzando el siglo XXI, es la tecnología electrolítica el desarrollo que más tonelaje de metal produce, por varias causas de peso como son, su economía y la calidad del metal que produce.

Un hito muy importante, que hizo rentable la recuperación electrolítica, fue el descubrimiento español en los años sesenta de la precipitación jarosítica⁶⁹.

Desde que se empezó a utilizar en 1817 como revestimiento, se ha ido incrementando el consumo hasta que hoy en día se puede considerar uno de los tres metales no férreos de mayor consumo en el mundo, después del aluminio y el

⁶⁵ José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester Opus-cit, . Fig. 6 b, p. 321

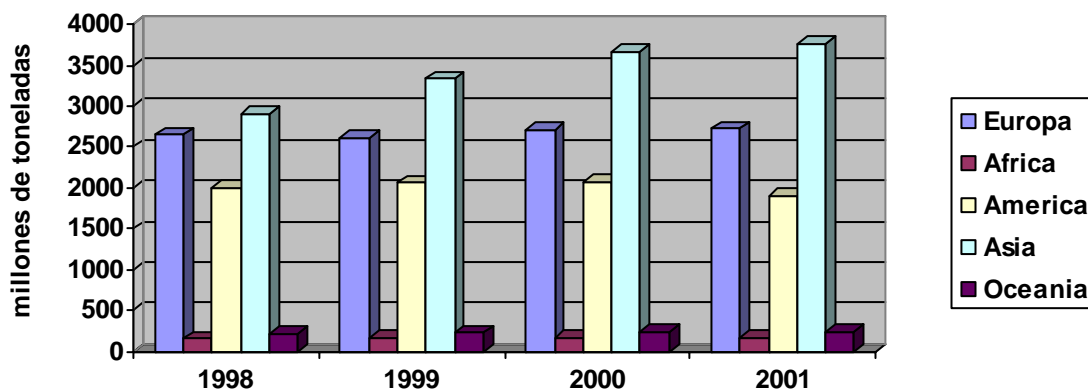
⁶⁶ R. F Tylecote, Opus-cit, 4, p. 132.

⁶⁷ José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester. Opus-cit Fig. 6 b pag. 320

⁶⁸ José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester Opus-cit, Fig. 6 b, p. 320

⁶⁹ Ibídem p322

cobre. Así en 1911 tenemos que la producción mundial era de 200 toneladas y en 1975 de más de 5 millones de toneladas⁷⁰ desde entonces no se ha incrementado la producción y hasta la fecha la producción total de zinc está representada en la Il. 2.7.⁷¹



IL. 2.7. Producción total anual de zinc de 1998 a 2001

En la actualidad es uno de los metales más utilizados en la industria; en estado puro se emplea como metal de sacrificio en los barcos, como electrodo en las células de *Daniell* y en las pilas secas, en farmacia el óxido de zinc tiene propiedades astringentes y calmantes y se utiliza como constituyente de cremas y pomadas, como estabilizador para algunas calidades de caucho o plásticos, así como un pigmento blanco no tóxico utilizado en la fabricación de pinturas, el zinc se usa también como recubrimiento galvánico del acero para prevenir la corrosión, como constituyente en varios sistemas de aleaciones para techar viviendas y edificios públicos, en escultura, etc.

El mundo del grabado y de las artes gráficas en general no podía ser ajeno a este desarrollo por lo que será en los siglos XX y XXI cuando se emplee masivamente el zinc laminado para la elaboración de matrices de grabados.

2.1.2. Propiedades generales

El zinc es un elemento metálico de número atómico 30, grupo IIB de la tabla periódica, Tiene un peso atómico de 65,37 y un número de valencia de 2⁷². Es un metal de color blanco plateado brillante. No se encuentra en estado nativo, sino concentrado en minerales como la blenda ZnS y la cincita ZnO de los que se extrae con facilidad. Su abundancia en la corteza terrestre es de 75 ppm.

Como se vio anteriormente en los procesos de obtención, el zinc se produce transformando el sulfuro en óxido calentándolo; seguidamente se reduce el óxido con carbón de Coque a temperatura elevada. El metal así obtenido es puro al 98%.

⁷⁰ Lorna R. Green and David Thickett. Opus-cit, p 262.

⁷¹ www.ilzsg.org/statistic.asp?pg=zinc

⁷² G Hawley Gessner, *Diccionario de Química y de productos químicos*, Barcelona, Ediciones Omega, falta año, p. 898

Para obtener metal más puro, del 99.9% se usa la refinación electrolítica, es decir se disuelve el óxido en ácido sulfúrico y se electroliza la solución⁷³.

Tiene puntos bajos de ebullición (907°C) y fusión (420°C). A temperatura ambiente es frágil, pero por encima de los 100°C se torna maleable, se deslustra al aire y reacciona con ácidos y álcalis.

En la tabla 2.1. que se muestra a continuación se reúnen las principales propiedades físicas del zinc⁷⁴.

II. 2.I. Tabla de las principales propiedades físicas del zinc.

Propiedad	Unidad	Valor
Número atómico		30
Peso atómico		65,37
Valencia		2
Isótopos 64, 66, 67,68,70	%	50,9; 27,3; 3,9; 17,4; 0,5
Estructura cristalina		Hexagonal compacta
Radio atómico	nm	13,32
Radio iónico (Zn ⁺²)	nm	7,5
Punto de fusión	°C	419,5
Punto de ebullición (1atm.)	°C	907
Densidad (25°C)	g/cm ³	7,14
Calor de fusión (419.5°C)	J/mol	7.384,76
Calor de vaporización (907°C)	J/mol	114.767,12
Resistividad eléctrica (0-100°C)	μΩ/cm	ρ = 5,46 (1+0,0042T)

2.2. El Grabado. Técnica y estética del grabado contemporáneo

Una vez aceptado este hecho, y sea cual fuere la naturaleza de los procesos psicológicos y fisiológicos que llamamos conocimiento y pensamiento, sólo somos capaces de comunicar a otros hombres los resultados de esos procesos utilizando la palabra y la imagen⁷⁵, como el ser humano ha utilizado desde los tiempos más remotos, se puede afirmar que es esto lo que diferencia al hombre del animal.

Hasta que el hombre no puede obtener imágenes idénticas repetidas no se produce el desarrollo de la civilización, el avance científico⁷⁶. El grabado, antes de la aparición de la fotografía, era la técnica que reproducía imágenes seriadas de forma idéntica y su función fue fundamentalmente documental hasta que artistas como Durero, Rembrandt, Goya, Piranesi o Picasso lo utilizan como otro medio más de expresión. Por tanto durante mucho tiempo el grabado ha detentado un

⁷³ www.goodfellow.com

⁷⁴ José Sancho, Luis Felipe Verdeja y Antonio Ballester. Opus-cit., p. 323

⁷⁵ W. M. Ivins jr. *Imagen impresa y conocimiento. Análisis de la imagen prefotográfica*, Barcelona, Gustavo Gili, 1975, p. 215

⁷⁶ *Ibíd.*, p. 215

doble estatus cultural: el artístico y el industrial (referido a la industria de la comunicación)⁷⁷. La función del grabado ha cambiado y se ha convertido en la época contemporánea en un medio de expresión más dentro de las artes, como la pintura o la escultura, con las particularidades que se derivan de varios hechos:

- Uno es la repetición múltiple de imágenes originales. En la actualidad con las nuevas técnicas de reproducción fotográfica primero, videográfica e infográfica, el grabado está adquiriendo un nuevo valor. Una estampa tradicional compite con una estampa digital, por fortuna, en desiguales condiciones. La estampa tradicional adquiere el valor de obra original desde su concepción, pues artistas como Durero, Rembrandt, Piranesi o Goya, han demostrado que existe la multiplicidad de lo único.
- Por su manipulación artesanal. Desde el comienzo el grabado ha estado estrechamente vinculado a la técnica que alberga una voluntad mecánica y conceptual del grabador.⁷⁸

El grabador Kirchner lo formuló de la siguiente manera:

*Sólo cuando el subconsciente trabaja instintivamente con los medios técnicos, puede la emoción expresarse en las planchas en toda su pureza, y las limitaciones técnicas, dejando de ser estorbos, se vuelven auxiliares*⁷⁹.

Ahondando mas si cabe en esa relación, si se plantea el fenómeno artístico del grabado desde el punto de vista de la hermenéutica, Heidegger, en *El origen de la obra de arte* de 1935, apunta que *technê* significa ante todo una forma de conocimiento de saber y su maestro Gadamer considera que este concepto no quiere decir un mero hacer o producir:

*“... Sino la capacidad espiritual de idear, planear y bosquejar; en suma, el saber que dirige el hacer”*⁸⁰

Se puede comenzar por el prólogo del primer tratado sobre grabado escrito en castellano en 1761 con las palabras de su autor Manuel de Rueda:

*(...) pero afsi como para llegar à una efcabrofa cumbre ef necefario poner los fentidos en pies, y manos; tambien para acercarfe al gravado, es indfpenfable, caminar por los mifmos principios*⁸¹.

Los procedimientos para grabar que se utilizan en el arte contemporáneo se basan en los sistemas tradicionales e incluyen además una serie de innovaciones técnicas, favorecidas por el desarrollo de la investigación, de nuevas tecnologías y materiales que los grabadores aplican en sus grabados.

⁷⁷ **Juan Martínez Moro**, Opus-cit, p. 28.

⁷⁸ *Ibíd*, p. 38.

⁷⁹ **Paul Westheim**, *El grabado en madera*, México D.F., Fondo de Cultura Económica, 1992, p. 187

⁸⁰ **Juan Martínez Moro**, Opus-cit, p. 55.

⁸¹ **Manuel de Rueda**, *Instrucción para gravar en cobre*, ed. facsímil estudio preliminar por Antonio Moreno Garrido, Granada, Universidad de Granada, 1991, p. 4

Javier Blas en *Manos, un elogio de la estampa*⁸² señala que:

Saramago elogia la práctica del grabado recurriendo a la metáfora de la existencia de pequeños cerebros en los dedos de la mano. Elocuente recreación del acto creador a través del dominio táctil de la materia. Conscientemente intuyo, Saramago da forma a la sentencia anaxagórica “pienso porque tengo manos”.

2.3 La utilización del zinc como soporte en el grabado contemporáneo en España

2.3.1. Introducción

Como se anticipaba con anterioridad en el mundo occidental se mantienen tres Calcografías como instituciones dedicadas a la custodia y conservación de las matrices grabadas. La mayor en cuanto a número es El Instituto Nationale per la Grafica de Roma que tiene una colección de unas 90.000 láminas. En Francia, en el Museo Nacional de Louvre hay una Calcografía y Gabinete de Estampas y en Madrid dentro de la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando está la Calcografía Nacional que es la mayor y casi única colección de láminas de grabado calcográfico de este país.

Estas instituciones no son excluyentes en cuanto a que hay colecciones importantes también de planchas en otras instituciones principalmente museísticas como El Gabinete de Estampas de Viena, la Antigua Academia de San Carlos en México. En la península Ibérica, el Museo Municipal de Madrid, el Museu de las Artes Gráficas y del Libro de Barcelona, el Museo Naval de Madrid, el Museo Pablo Gargallo de Zaragoza y en las escuelas y facultades donde se imparte la enseñanza de grabado. Todas ellas no desdeñables pero con colecciones de menor cuantía de piezas.

La Calcografía Nacional de Madrid cuenta a principios del año 2003 con cerca de 9000 matrices catalogadas por lo que de un estudio de éstas se pueden extrapolar conclusiones acertadas por cálculo de probabilidades. De hecho la mayor parte de las planchas grabadas que se conservan en ella del siglo XX son de zinc.

En el siglo XX se empieza a utilizar zinc en grabado y desde el principio se compara con el cobre. En 1948 Botey⁸³ contempla la utilización de este metal:

por su economía y abundancia, recomienda su utilización de preferencia en relieve fotomecánico, antes que en hueco por su blandura y por no dar trazos limpios aunque reconoce que esta cualidad es utilizada por los grabadores modernos de paisaje que se sirven de la robustez y desigualdad de las líneas.

⁸² **Javier Blas**, “Manos, un elogio de la estampa”, en *50 años del taller de grabado Joan Barbará*, Barcelona, Taller Barbará 46-Instituto Cervantes, 2002, p. 23

⁸³ **Francisco Esteve Botey**, *el grabado en la ilustración del libro las gráficas artísticas y las fotomecánicas*, tomo I, ed. Facsímil del original de 1948, Madrid, ed. Docecalles, 1996, p. 118.

A pesar de que hasta pasada la primera mitad del siglo XX hay manuales de grabado que aseveran que no es conveniente utilizar el zinc para grabar, muchos artistas lo emplean. El grabador Jaume Pla editó por primera vez en 1956 su libro Grabado Calcográfico, donde se afirma lo siguiente:

*Descartamos completamente el zinc, a pesar de poderlo encontrar en el mercado dispuesto para su uso inmediato, porque en él, el ácido no da nunca la limpieza y finura de mordida que proporciona el cobre. En las técnicas que no necesitan el concurso de ácidos, el zinc no es recomendable por su blandura, que solo permite la tirada de contadas pruebas*⁸⁴.

Esta es una opinión que coincide con la del taller de grabado y estampación de Joan Barberá en Barcelona. Descartan la utilización del zinc en la medida de lo posible, el argumento se repite y es que siendo el cobre un metal mucho más noble en el trabajo de grabado y estampación, además hoy en día el precio de zinc y cobre es prácticamente el mismo⁸⁵.

Sin embargo dependiendo del criterio y gusto de los artistas se pueden aportar referencias contrarias a ésta, como la de otro manual inglés de 1972⁸⁶, donde el grabador Walter Chamberlain afirma que el cobre y el zinc son con diferencia los metales más usados en grabado y defiende la utilización de este último:

*Aunque el zinc es un metal perfectamente aceptable, y hasta preferible al cobre en casi todos los tipos de aguafuerte (y no sólo por ser mas barato) su estructura más blanda y algo más irregular estimula un tratamiento más libre y vigoroso*⁸⁷.

Reconoce que el zinc es menos versátil que el cobre por ser demasiado blando para casi todas las técnicas de grabado en especial para la punta seca, sin embargo se presta mejor para el aguafuerte de líneas vigorosas y zonas de calvas pues al tener una estructura más blanda y áspera que la del cobre facilita y acelera el ataque.⁸⁸

El argumento del bajo coste respecto al cobre ha sido válido durante un tiempo en la actualidad no hay diferencia e incluso puede llegar en ocasiones a tener un precio más elevado que el cobre. Otro de los problemas que presenta el zinc está relacionado con la estampación:

Es un material de mordida más rápida y texturada aunque menos precisa. Ofrece un fácil manejo para dar calidades a los distintos niveles. Pero es

⁸⁴ **Jaume Pla**, *Grabado Calcográfico*, Barcelona, Blume, 1977, p. 32

⁸⁵ Conversación mantenida con Joan Barberá el 6 de mayo de 2003 en la Calcografía Nacional, coincidiendo con la inauguración de su exposición.

⁸⁶ **Walter Chamberlain**, *Manual de aguafuerte y grabado*, Madrid, Herman Blume Ediciones, 1995, p. 33

⁸⁷ **Ibídem**, p. 88

⁸⁸ **Ibídem**, p. 35

*un metal que tiende a contaminar los colores de la tinta si no se croma la plancha antes de hacer la impresión*⁸⁹.

Lo que es un hecho es que en todos los manuales de grabado de este siglo se incluye sin excepción el zinc como metal base y a pesar de que sean pocos los referentes bibliográficos que lo recomienden, o destaquen sus carencias frente a otros metales, la mayor parte de la obra calcográfica contemporánea está realizada sobre zinc. A continuación se describen las características que este metal confiere a las estampas según las técnicas empleadas.

2.3.2. Técnicas de Grabado en zinc y su conservación

Los procedimientos para grabar que se utilizan en el arte contemporáneo se basan en los sistemas tradicionales e incluyen además una serie de innovaciones técnicas, favorecidas por el desarrollo de la investigación, de nuevas tecnologías y materiales que los grabadores aplican en sus grabados. Se van a describir brevemente a continuación las técnicas tradicionales de grabado que con poca o ninguna alteración se han seguido utilizando para pasar inmediatamente después a detallar algunas de las técnicas actuales de las que no es tan sencillo obtener información precisa, con imágenes de microscopía de las diferentes tallas y la relación entre la técnica de grabado empleada y su conservación, en las planchas de zinc.

Existen numerosos procesos que se han utilizado tradicionalmente para grabar las planchas; a grandes rasgos se pueden dividir en técnicas directas e indirectas. Cada uno de estos métodos proporciona unas características peculiares a las estampas e influye en su posterior conservación.

Técnicas directas de grabado, sin desprendimiento de material: Punta seca

Es la primera por ser una de las más “sencillas” de ejecución. Consiste en dibujar sobre la plancha con una punta de un material más duro que el zinc, presionando más o menos según la deformación que proporciona el valor tonal que se quiera obtener. Las puntas pueden ser de acero, diamante, zafiro o rubí. Existen en la industria lápices grabadores eléctricos que se utilizan para grabar metales. Además se usan herramientas como los tornos de dentista y los minitaladros que con las fresas adecuadas se utilizan también en el grabado contemporáneo.



II.2.8. Imagen de microscopio óptico X 100 de las tallas de un grabado a la punta seca, con rebabas de gran tamaño

⁸⁹ **Isabel Ramírez Morales**, *Análisis comparativo de la impresión por viscosidad en huecogrado y las técnicas aditivas*, Trabajo para la obtención del DEA, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de

La característica principal de esta técnica es que independientemente de la punta que se utilice se genera un surco de profundidad variable, según sea la presión que se ejerza, y la rebaba de zinc no se elimina del todo, sino que queda en los bordes, como se puede apreciar en la Il. 2.8. La rebaba en la estampación retiene más tinta que el surco, dando lugar al velo que confiere ese aspecto característico a esta técnica.

Il. 2.9. Restos de tinta en las rebabas de una punta seca X 100.



La rebaba es muy irregular y está dispuesta sobre el borde de la entalla. Es relativamente fácil eliminarla durante el proceso de estampación, por lo que es una de las técnicas que conlleva un desgaste rápido con un pequeño número de estampaciones. Las tiradas de las ediciones por tanto no pueden superar los 15 ó 20 ejemplares dependiendo de la profundidad del grabado y de la experiencia del estampador.

Desde el punto de vista de la conservación, las rebabas producen zonas de mayor acumulación de tinta (Il. 2.9.) en las partes de más difícil acceso. Los sistemas de limpieza deben actuar de forma eficaz, protegiendo y manteniéndolas a su vez.

Técnicas directas de grabado con desprendimiento de material: buril

Consiste en dibujar sobre la plancha de zinc con una herramienta de acero templado bien afilada de sección cuadrada, triangular o romboidal, denominada buril. La diferencia con la técnica anterior es que en este caso las rebabas se eliminan completamente dejando las entallas limpias.

Manera negra sin desprendimiento de material

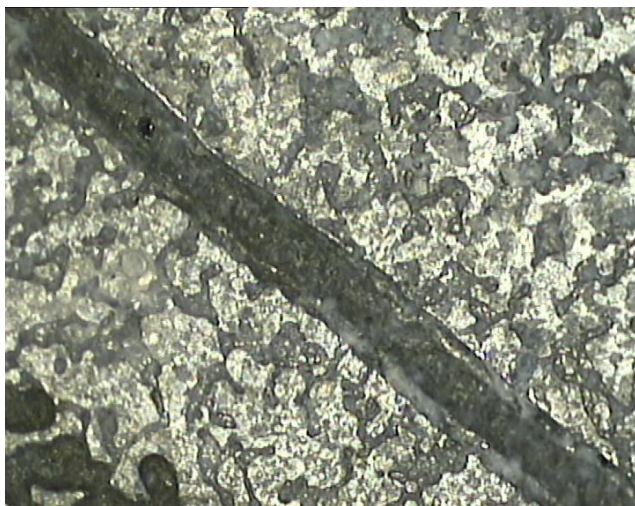
El procedimiento de grabado es a la inversa que en los descritos anteriormente, se parte de un negro intenso y uniforme realizado sometiendo la superficie metálica a la acción del graneador que es una herramienta dentada en forma de cuna que agujerea literalmente la plancha, los tonos más claros, se obtienen con el bruñidor aplastando los granos sin desprendimiento de material.

Técnicas indirectas

Dentro de las técnicas indirectas con desprendimiento de material encontramos el grabado al aguafuerte, al aguainta, barniz blando y azúcar como los más representativos. Así como la manera negra con desprendimiento de material.

Aguafuerte

Para grabar al aguafuerte el artista recubre la superficie metálica, perfectamente pulida, limpia y seca, con un barniz aislante preparado especialmente para no ser atacado. Después dibuja sobre la superficie con una punta, o con un rotaflex,



levantando únicamente una delgada capa de barniz, quedando así la línea del dibujo descubierta y una vez introducida la plancha en el ácido, la línea descubierta será corroída por éste (Il. 2.10).

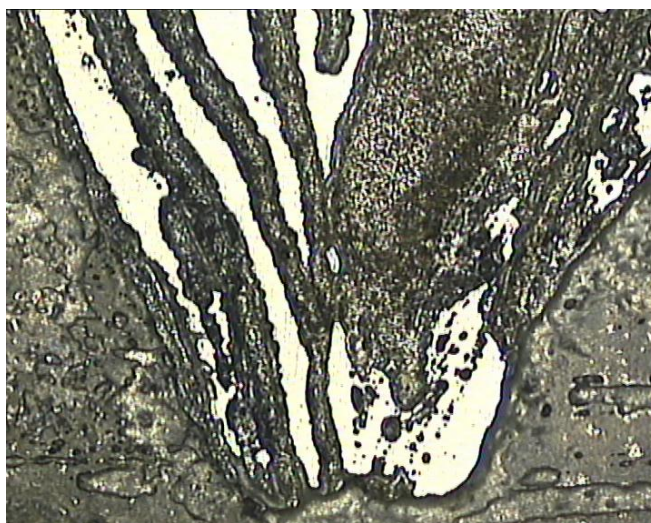
Il. 2.10. Micrografía de línea grabada al aguafuerte entre aguainta X 150

A grandes rasgos es éste el procedimiento seguido. Con algunas variantes en diferentes artistas grabadores como la de la *mordida abierta*, o en *terrazas* para crear niveles de grabado con lo que en grabado tradicional se denominan calvas. Sistema introducido en la primera mitad del siglo XX para estampar varios colores en la misma plancha por el sistema de densidad de tintas. Fue inventado por Hayter en su Atelier 17 de París en 1933, de donde, a consecuencia de la segunda guerra mundial, se traslada a Nueva York contribuyendo también allí a la revitalización del grabado en el continente americano. Este procedimiento de grabado e impresión se siguió en el único taller que existe en el ámbito institucional en México, dentro de la Universidad Autónoma, en la Escuela Nacional de Artes Plásticas, en la Antigua Academia de San Carlos de la ciudad de México. En este taller el zinc es el metal más utilizado pues a pesar de que la mordida con ácido es menos fiel y uniforme, se presta muy bien para ates profundos⁹⁰.

⁹⁰ **M^a Eugenia Quintanilla**, Apuntes del Taller de Grabado Calcográfico para sistema de impresión de densidad de tintas, de la Maestría en artes visuales, Antigua Academia de San Carlos, Universidad Autónoma de México, México, DF, sin editar, 1995, p.16

El zinc se presta mejor al aguafuerte de líneas vigorosas y zonas de calvas⁹¹ como las utilizadas en los grabados que serán estampados por la técnica de densidad de tintas.

En la ilustración 2.11 se pueden observar varios niveles de grabado todos ellos realizados por la inmersión en ácido nítrico durante intervalos de tiempos largos por lo que las líneas de aguafuerte se abren creando zonas abiertas de diferente profundidad, en una lámina llamada *Lagarto* que se va a emplear en la investigación en este trabajo.



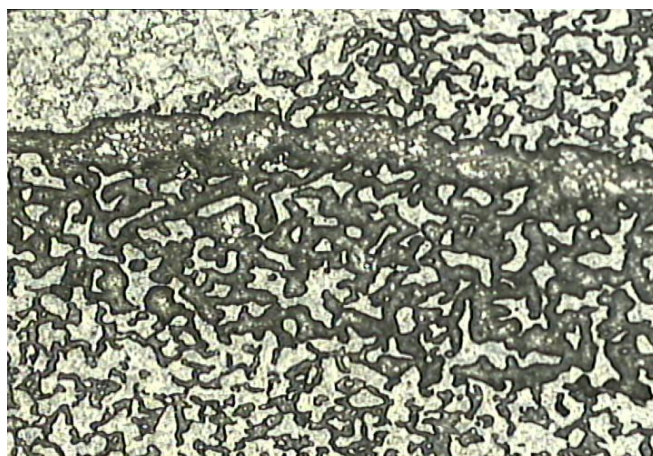
II. 2.11. Micrografía de mordidas profundas y calvas al aguafuerte de la plancha *Lagarto* a X 100

Grabado al azúcar

Es una variante del anterior que se utiliza cuando el dibujo está formado por pinceladas manchas irregulares o formas orgánicas. Para ello se mezclan tinta china y azúcar en proporción de 1:1 y se dibuja sobre la superficie de la plancha limpia y seca con pincel, plumilla u otra herramienta. Una vez seco se cubre toda la plancha con el mismo barniz empleado en aguafuerte. Para fijar la tinta se emplea el aguainta en zonas de mancha. Por último se introduce la plancha en un baño de agua caliente, que disuelve el azúcar y levanta el dibujo trazado inicialmente quedando protegida el resto de la superficie. Se introduce en el ácido las veces necesarias hasta conseguir los resultados deseados.

Aguatinta

Se utiliza para crear distintas zonas tonales con una textura de pequeños puntos. Para este procedimiento la superficie de la plancha debe estar igualmente pulida y limpia



II.2.12. Micrografía de plancha grabada al aguainta a X 100

⁹¹ Walter Chamberlain, opus cit. p. 34

Se espolvorea con una resina molida muy fina⁹², que se adhiere a la superficie después de un proceso suave de calentamiento, finalmente se introduce en ácido y éste corroerá la parte metálica descubierta, que es la que rodea los pequeños granos de resina. Ésta técnica se utiliza para grabar áreas tonales, así como el aguafuerte se emplea para dibujo de línea (Il. 2.12. y 2.13.).



Il. 2.13. Micrografía de plancha grabada con varias aguatinas y línea de aguafuerte a X 100.

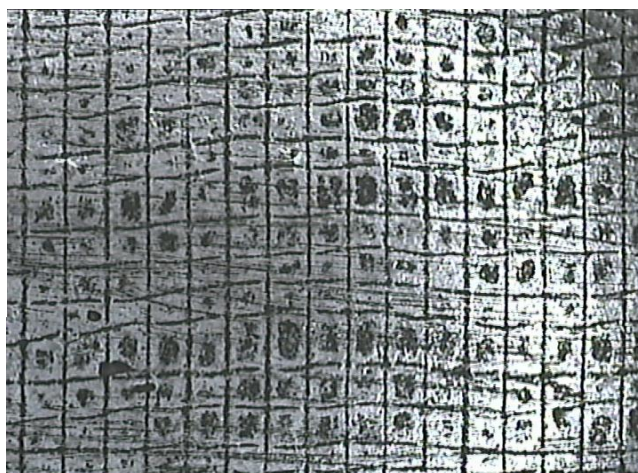
Manera negra con desprendimiento de material

También denominada *falsa manera negra* Consiste en obtener una superficie con un negro uniforme a partir de aguatinta y trabajar los tonos más claros con un rascador.

Barniz Blando

Al principio se denominaba *a la manera de lápiz* y consistía en dibujar sobre un papel situado encima del barniz, para transferir a la plancha la textura del lápiz una vez que se mordía con ácido diluido. Actualmente se emplea para transferir de forma fiel diversas texturas, como tramas de telas, fibras, texturas de papeles

especiales como el aluminio, cuerdas, alambres delgados, hojas y elementos naturales y el largo etc. que permita la imaginación e intención del grabador. El efecto conseguido es la impronta real del objeto.



Il. 2.14. Micrografía de plancha de zinc grabada al barniz blando con la textura suave de una tela de tarlatana X 150.

⁹² se utiliza normalmente la resina de colofonia y el betún de judea, más resistente a la mordida de ácidos mas concentrados.

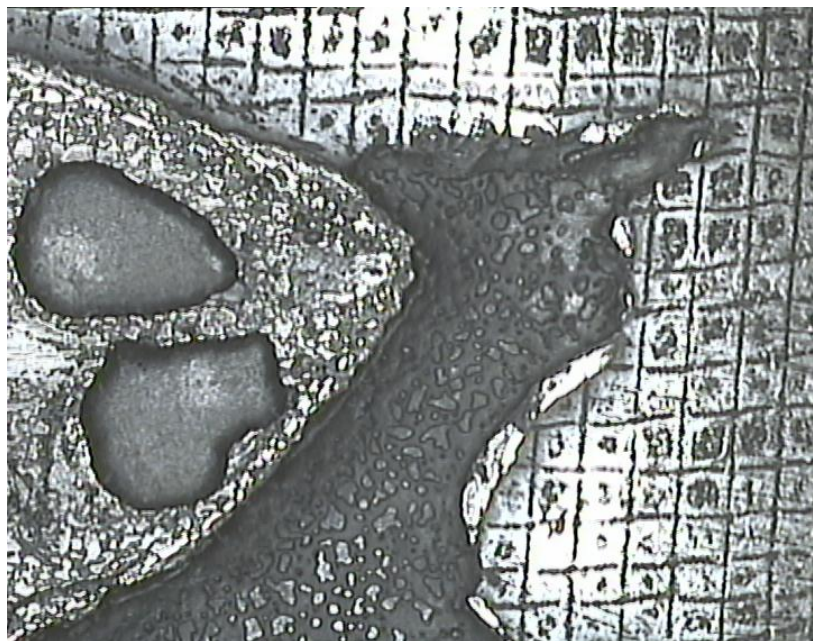
Para ello se dispone éste sobre un barniz para aguafuerte mezclado con vaselina o aceite de linaza, se pasa por el tórculo o a mano con una presión muy suave, quedando su huella impresa en el barniz. Se introduce la plancha en el ácido más diluido para que se grave en el zinc. En la ilustración 2.14. se ha transferido la trama de la tela de tarlatana al zinc siguiendo este procedimiento.

Nuevas técnicas de grabado

Los artistas actualmente utilizan todos los recursos a su alcance. Los que ofrecen las técnicas tradicionales y las contemporáneas mezclándolos en la misma plancha. Y no dudan en aprovechar hasta las casualidades.

El mismo René Le Moigne explicaba cómo Miró se encaraba con las planchas: “Le doy una plancha de cinc y trabaja enseguida libremente, muy deprisa, con extraordinaria rapidez. No emplea útiles particulares; si no es un instrumento natural, el dedo. Muchas transparencias y efectos de lavado, los obtiene con los dedos”⁹³.

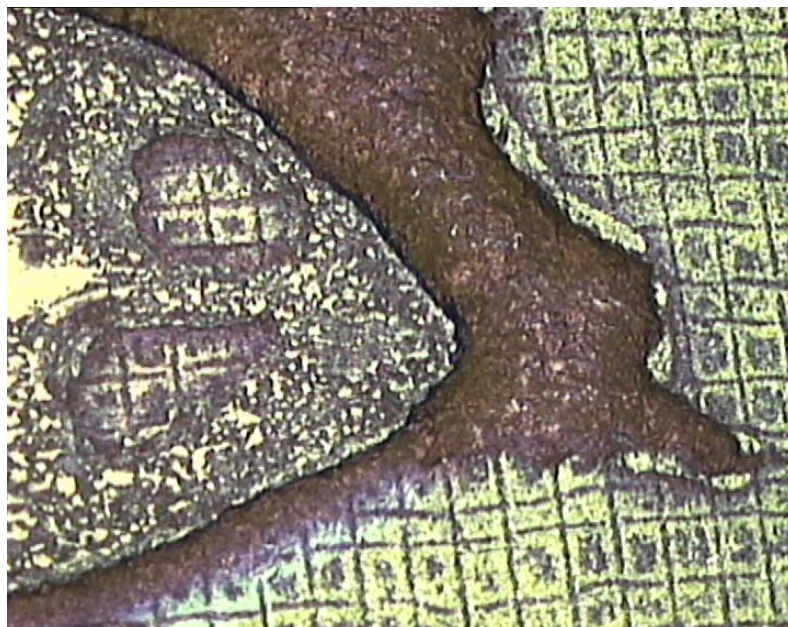
II. 2.15.
Micrografía de
plancha grabada al
aguafuerte,
aguatinta y barniz
blando X 50.



En la II. 2.15. se mezclan técnicas tradicionales y contemporáneas así como se experimenta la transferencia de texturas nuevas con distintos materiales.

En la siguiente ilustración (2.16) se aprecia el resultado en la estampa.

⁹³ www.a-palma.es/fpjmiro/ en **Taillandier, Yvon**. *Mirógrafías: dibujos, grabados sobre cobre, litografías, grabados sobre madera, libros, carteles*, Barcelona, Gustavo Gili, 1972, p. 71.



II. 2.16. Micrografía de estampa que corresponde a la plancha anterior, estampada por el sistema de densidad de tintas X 50.

A estos recursos además se añaden otros nuevos como resultado de la investigación de nuevas técnicas y materiales. Pero a pesar de la amplia utilización de nuevas técnicas, potenciadas por un mayor grado de libertad en la enseñanza del grabado en las escuelas y facultades de Bellas Artes, son muy escasas las publicaciones con esta información y muchas de ellas son tesis doctorales aún inéditas⁹⁴.

Técnicas aditivas

Las denominadas técnicas aditivas han sido ampliamente utilizadas a partir de la segunda década de los años ochenta del siglo XX. Consisten a grandes rasgos en adherir diversas sustancias sintéticas industriales a la superficie de las planchas. Se añaden sustancias a la matriz, no se elimina material necesariamente.

El **collagraph** es una de estas técnicas que permite construir imágenes a partir de la adhesión de diversos materiales o la intervención directa con sustancias como la resina epóxica o el poliéster. La utilización de láminas metálicas en especial de cobre y zinc con el grosor y acabados habituales en calcografía ofrecen la posibilidad de trabajar en combinación con técnicas tradicionales de grabado⁹⁵.

El zinc a priori satisface los requisitos que ha de cumplir la plancha:⁹⁶

⁹⁴ **Clemente Barrena**, “Diez años de arte gráfico. El presente de la estampa” en prensa.

⁹⁵ **Juan Carlos Ramos Guadix**, *Técnicas aditivas en el grabado contemporáneo*, Granada, Universidad de Granada, 1992, p. 60

⁹⁶ **Ibíd.**, p. 49

- Es uniforme y resistente para soportar la presión ejercida por el tórulo
- No es poroso
- La superficie debe ser plana, pero no lisa y brillante. Si así fuera se someterá a un proceso de deslustrado para proporcionar una óptima recepción del adhesivo.
- No debe tener restos de grasa
- De un grosor máximo de 3mm y biselada para evitar dificultades en la estampación.

El mayor problema que presentan los metales en esta técnica es la adherencia. En el mercado hay productos tanto de poliéster como de epoxi, destinados específicamente a aplicaciones sobre chapa galvanizada, hierro, acero, aluminio etc.; las pruebas realizadas sólo garantizan totalmente la adherencia al metal de las masillas epoxi.⁹⁷

Se realizan también collages a partir de recortes de planchas atacadas o no o procedentes de desechos industriales que se adhieren bien a la plancha matriz con resina epoxi, aluminio o acero líquidos, o con pequeñas soldaduras.⁹⁸

Las muchas propiedades que tienen las resinas de poliéster y epoxi las hacen sumamente interesantes para la realización de matrices estables como:

- óptima resistencia a la abrasión, que hace que la matriz no se deteriore mucho en el proceso de entintado y desentintado durante la estampación.
- alta dureza: una vez que ha polimerizado la resina, posibilita someter a la matriz a altas presiones sin alterar su superficie.
- Tiempos de manipulación adecuados para su intervención que pueden ser modificados mediante aceleradores o retardadores del secado. Después del endurecimiento *son fácilmente lijables o taladrables*.⁹⁹

La conservación de las matrices así trabajadas es tanto más compleja cuantos más materiales entren en su realización. Así tendremos que si se utilizan adhesivos los sistemas de limpieza de tintas deberán tener en cuenta que pueden reblandecer e incluso disolver algunos. Los puntos de soldadura son zonas más sensibles a la corrosión e incluso la pueden potenciar en condiciones adecuadas. Las muestras disponibles para este estudio no presentan ninguna de estas técnicas de grabado.

Cerograbado, alcograbado y oleograbado

El profesor José Fuentes¹⁰⁰ en su Tesis Doctoral investiga tres nuevas técnicas que hoy en día se utilizan ampliamente. Los soportes sobre los que se ha desarrollado la investigación son

⁹⁷ **Txema Elexpuru**, *Las resinas sintéticas y su aplicación al grabado*, Bilbao, Bilbao Bizkaia Kutxa, 1995, p. 63

⁹⁸ **Juan Carlos Ramos Guadix** Opus-cit., p.63

⁹⁹ **Txema Elexpuru**, Opus-cit, p. 128.

¹⁰⁰ **José Fuentes Esteve**, *Aportaciones a las técnicas tradicionales de levantado en el grabado en talla*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid 1985

el zinc y el cobre como los metales más representativos y de uso más generalizado en el grabado en talla.¹⁰¹

El cerograbado permite alcanzar una considerable calidad pictórica y consiste en dibujar con lápices grasos o ceras sobre una lámina desengrasada y levemente graneada mediante un aguafuerte muy suave. Luego se aplica una capa de barniz de laca que protege mediante la acción del aguafuerte. A continuación se le pasa un algodón mojado en aguarrás que penetra en el barniz protector disolviendo la materia grasa o cera del dibujo realizado con ese procedimiento, de tal forma que éste queda desprotegido a la acción del ácido.

El alcograbado permite construir imágenes a partir de manchas. Consiste en dibujar sobre el zinc desengrasado con una mezcla de betún de judea y acetona. Después se barniza con laca toda la plancha y, como en el procedimiento anterior, se pasa un algodón empapado en *white spirit* dejando al descubierto el dibujo anterior, siendo susceptible entonces de ser mordido por el ácido.

El oleograbado se realiza igual que el anterior pero dibujando primeramente con óleo o un producto similar.

Transferencias electrográficas

Es el término genérico con el que se designan un conjunto de procedimientos técnicos basados en la reproducción de imágenes en máquinas fotocopadoras (por impresión electrostática).¹⁰² Para transferirlas por dilución y presión a la lámina metálica por diferentes métodos de levantado y fijación de imágenes, como se puede ver en el MIDE de Cuenca y los trabajos y estudios de José Ramón Alcalá Mellado.

En este procedimiento también se deshecha el zinc como soporte, tras una serie de pruebas, por su blandura, que se traduce en una pérdida de detalle en cuanto a la imagen transferida. Se utilizarán el cobre tipo duro, el latón, el hierro y el acero inoxidable.¹⁰³

2.3.3. El zinc, las tintas y la estampación

Una vez que está grabada la plancha prosigue el proceso de estampación, mediante el cual se entinta la superficie de la lámina, dejando la tinta únicamente en las zonas grabadas y una vez sometida a la presión que ejerce el tórculo sobre ella, pasa el dibujo al papel obteniéndose así la estampa que es el fin último del grabado.

Inicialmente las tintas que se empleaban en la impresión se reducían básicamente a las de color negro.

¹⁰¹ **Ibídem**, p. 52.

¹⁰² **Javier Blas de Benito** (coordinador), *Diccionario del Dibujo y la Estampa*, Madrid, Real Academia de Bellas Artes, Calcografía Nacional, 1996, p. 98

¹⁰³ **Jesús Pastor Bravo**, *Electrografía y Grabado. Aportaciones plásticas a través de un nuevo medio de creación de imagen en el grabado en talla: el copy art*, Bilbao, Caja de Ahorros Vizcaina, 1989, p. 59

*La manipulación del color por su valor expresivo ha sido la persecución del grabado en el siglo XX*¹⁰⁴

Para ello se utilizan una mayor variedad de materiales, no sólo de tintas, sino rodillos para la impresión y nuevas técnicas de grabado como se ha estudiado previamente.

Como hemos visto hasta el momento, son dos las razones de peso que esgrimen los grabadores y por supuesto los estampadores, en contra del zinc como metal base del grabado. Una es que modifica el color de algunas tintas de impresión, al reaccionar químicamente con ellas. Otra, que debido a su menor dureza en comparación con otros metales como el cobre o el acero, el metal aguanta ediciones menos largas debido a que las tallas se desgastan con más facilidad.

El desgaste superficial se debe al proceso de estampación¹⁰⁵, en el que las operaciones de entintado y limpieza de la superficie (Il. 2.17) actúan desgastando físicamente la plancha metálica. En la cantidad de estampas que soporta una plancha de zinc influye, de forma determinante también, la técnica de grabado empleada.



Il. 2.17. Stanley William Hayter limpiando una plancha con la mano en su taller¹⁰⁶

¹⁰⁴ **Isabel Ramírez Morales**, *Análisis comparativo de la impresión por viscosidad en huecograbado y las técnicas aditivas*, Trabajo para la obtención del DEA, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes, Dpto Dibujo I, Madrid, sin publicar, 2003, p. 12

¹⁰⁵ **Jaume Pla** Opus-cit, p. 119.

¹⁰⁶ **Stanley William Hayter**, *New Ways of gravure* Innovative techniques of printmaking taken from the studio of a master craftsman, New York, Watson-Guption publications, 1981, p. 108.

Para evitarlo, varios autores proponen acerar las planchas¹⁰⁷, con ello además se endurece la superficie de la misma y se puede aumentar la tirada.

Sin embargo, desde el punto de vista de la restauración, el acerado o cromado de planchas, es un tema delicado y complejo, pues en primer lugar altera la plancha original, es una manipulación compleja y agresiva y de, hasta el momento, muy dudosa reversibilidad. Además crea un nuevo problema de conservación en las matrices y es que se genera una pila galvánica al poner en contacto dos metales de diferente potencial electroquímico, donde, mientras el más electronegativo se protege el de menor electronegatividad se corroe, en todos los casos el zinc actúa como ánodo de sacrificio.

Este sistema se ha utilizado ampliamente a lo largo de todo el siglo XX con colecciones tan importantes como las de Goya, las 230 planchas de cobre de este artista que se conservan en la Calcografía Nacional tienen recubrimientos galvánicos de níquel, hierro-níquel y cromo¹⁰⁸.

A pesar de que existen planchas de zinc que han sufrido este proceso de aplicación de recubrimientos galvánicos, para mejorar el entintado y aumentar la edición de la plancha, no se van a utilizar en esta investigación.

Las tintas calcográficas de impresión

Los restos de tinta que quedan en las tallas de las matrices de grabado son uno de los principales problemas a resolver en la limpieza de planchas, no sólo en aras de su conservación sino también en la calidad de la estampación. De la perfecta limpieza de las tallas va a depender la calidad de las estampaciones sucesivas; cuanta más tinta quede depositada en ellas menor fidelidad tendrá la stampa obtenida.

La eliminación de las mismas es tanto más sencilla, cuanto menor sea el tiempo transcurrido desde la última estampación. A medida que envejecen las tintas van degradándose y los aceites que contienen se polimerizan, siendo cada vez más complejo el proceso de disolución y por tanto su eliminación. Si a esto se añade que las superficies donde queda retenida la tinta, varían dependiendo de la técnica de grabado empleada, y que en muchas ocasiones se calienta la plancha para favorecer con la fluidez de la tinta durante la estampación, resulta muy complejo su proceso de limpieza.

Composición de las tintas

Las tintas calcográficas se componen básicamente de pigmentos y aceites mezclados¹⁰⁹(Il. 2.18). Son molidos y emulsionados hasta alcanzar la

¹⁰⁷ **Ales Krejca**, *Les Techniques de la Gravure. Guide des techniques et de l'histoire de la gravure d'art originale*, París, Gründ Librairie, 1988, p. 91. y **J. Pla**, (op-cit), p. 122 que propone el latonado del zinc al afirmar que no admite depósitos de hierro ni níquel por electrólisis.

¹⁰⁸ **Marta Lage de la Rosa**, *Informe de investigación y conservación de las láminas de grabado calcográfico de Francisco de Goya de la colección de la Calcografía Nacional*, Madrid, Calcografía Nacional, 2002, p. 12, (sin publicar)

¹⁰⁹ **Walter Chamberlain**, Opus-cit, p. 145.

homogeneidad y densidad adecuada para el proceso de estampación. En la actualidad se utilizan también tintas de impresión o tipográficas, pero no son muy recomendadas¹¹⁰ porque suelen tener mucha cantidad de barniz y el pigmento colorante no es demasiado intenso. Sin embargo en muchos talleres incluido el taller de estampación de la Calcografía Nacional se utilizan porque son tintas de

diferente poder cubriente o por requerimientos del artista que quiere utilizar colores "brillantes" y dependiendo de qué pigmentos, la intensidad puede ser mayor en este tipo de tintas. También se emplean por tener colores que las tintas elaboradas con los pigmentos tradicionales no los proporcionan. Sólo pocos colores de offset (mas que tipográficos) pueden ser utilizados por sus condiciones alterables a la luz, por ejemplo.

Los pigmentos tradicionales de la tinta negra, como el *negro de Francfort*,¹¹¹ o el *negro de vid*, se fabrican calcinando maderas selectas y otros productos vegetales. La denominación negro de vid abarca un grupo de pigmentos negros de carbono bastante impuros, que se obtienen por calcinación de materiales tanto de origen vegetal, animal o de petróleo¹¹². El *negro de marfil* procede de la calcinación de huesos. El *negro de humo* de la calcinación de grasas y aceites. El *negro de plomo* es grafito y en la actualidad, habría que añadir los negros sintéticos como el *negro óxido de hierro*. En las tintas calcográficas que se emplean en la actualidad se pueden encontrar mezclas de todos ellos.

Se realizó una búsqueda de referencias bibliográficas de posibles pigmentos utilizados en la fabricación de las tintas. La primera clasificación de pigmentos¹¹³ se muestra a continuación en la tabla 2.II.

Tabla 2.II. Clasificación de los pigmentos empleados en la fabricación de tintas de grabado

Inorgánicos	Orgánicos
Tierras naturales	Vegetales
Tierras naturales calcinadas	Animales
Colores minerales de preparación artificial	Pigmentos orgánicos sintéticos

El ensayo que se empleará para la caracterización de tintas (difracción de rayos X) detecta los picos de los elementos cristalinos por lo que es preciso ser mas concreto para que la interpretación sea correcta. De esta manera fue preciso

¹¹⁰ **Jaume Pla**, Opus-cit, p. 147

¹¹¹ **Walter Chamberlain**, Opus-cit, p. 145.

¹¹² **Ralph Mayer**, *Materiales y técnicas de arte*, Madrid, Herman Blume ediciones, 1993, p. 53

¹¹³ **Ralph Mayer**, *Ibidem*, p. 27

recopilar de la bibliografía¹¹⁴ los elementos habitualmente utilizados como pigmentos para los colores de tinta ensayados, recogidos en la tabla 2.III.

Tabla 2.III. De la composición por colores de los pigmentos empleados en la fabricación de tintas de grabado.

Blanco	Negro	Azul	Sepia
Carbonato básico de plomo Óxido de zinc Hidróxido de calcio Carbonato de calcio Óxido de antimonio Dióxido de titanio Nitrato de bismuto Clorosulfito de plomo Óxido de estaño Sulfato de estroncio Sulfato de bario Carbonato de magnesio Carbonato básico de plomo Óxido de circonio	Carbono puro Óxido de cobalto Óxido de hierro Fosfato de calcio Sulfato de calcio Dióxido de manganeso Grafito	Hidróxido de cobre Carbonato de cobre Estaniato de cobalto Óxidos de cobalto y estaño Ultramar de cobalto Manganato de bario Ferrocianuro férrico Ferrocianuro potásico	Hidróxido ferroso Tinta de calamar o sepia (ácido orgánico) Óxidos de hierro Silicatos de hierro

Las resinas son las sustancias responsables del brillo final de las tintas¹¹⁵

Los aceites son el vehículo de la tinta, al convertir la mezcla de los pigmentos y resinas en un líquido fluido y viscoso. Los aceites empleados son de imprenta¹¹⁶ de viscosidad ligera media y fuerte, además de aceite de linaza crudo (secante), de madera (secado rápido) o el de soja (semisecante)¹¹⁷.

La laca transparente es un aditivo o preparación traslúcida que se añade a la tinta de colores puros para reducir su saturación sin alterar su luminosidad. No modifica el tono ni cambia el color de la mezcla pero sí su grado cubriente y su opacidad¹¹⁸.

¹¹⁴ **Ibíd.**, p. 31-67 y **Max Doerner**, *Opus-cit* p. 31-63

¹¹⁵ **Txema Elexpuru**, *Opus-cit*, p. 108

¹¹⁶ Actualmente es así aunque Chamberlain y Pla recomiendan no emplear barnices y secantes en la fabricación de las tintas calcográficas los grabadores del s. XX emplearon masivamente tintas comerciales de impresión que los incluyen en su composición.

¹¹⁷ **Txema Elexpuru**, *Opus-cit*, p. 108

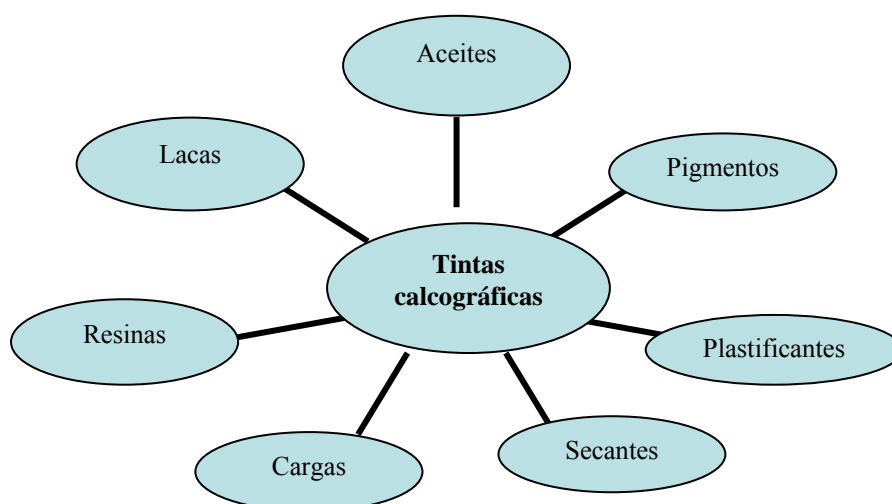
¹¹⁸ **M^a Concepción Saez del Alamo**, *Opus-cit*, p. 98

Los secantes son aditivos químicos que se emplean para acelerar el proceso de secado de la tinta. Los más utilizados son sales metálicas.¹¹⁹

Los plastificantes son productos que controlan la fluidez y espesor de la tinta¹²⁰.

Las cargas son productos que se añaden a las tintas para dar cuerpo y mayor consistencia a la mezcla. Se pueden utilizar como cargas el talco, el blanco de España o carbonato cálcico etc.

La ilustración 2.18 a continuación presenta un esquema de la composición de tintas.



II. 2.18. Composición de tintas calcográficas

El Museo de les Arts Gràfiques de Barcelona¹²¹ interesado por la conservación y restauración del patrimonio calcográfico, ha puesto a punto la metodología analítica destinada al análisis por espectroscopia de infrarrojos de muestras de tintas calcográficas y xilográficas, junto con el Serveis Científic Tècnic de la Universitat de Barcelona con el objeto de conocer la composición de las tintas. La ventaja de la utilización de esta técnica es que requiere una cantidad muy pequeña de muestra del orden de 20 micrómetros, adecuada a las pequeñas cantidades de tinta que pueden ser extraídas de las planchas antiguas con un proceso de envejecimiento natural. Han analizado un total de 44 muestras de

¹¹⁹ **Jesús Pastor Bravo**, *Electrografía y Grabado. Aportaciones plásticas a través de un nuevo medio de creación de imagen en el grabado en talla: el copy art*, Bilbao, Caja de Ahorros Vizcaína, 1989, p. 126

¹²⁰ **Ibidem**, p. 126

¹²¹ **Nuria Ferrer y M^a Teresa Romero**, “Aplicación de la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier* al análisis de tintas antiguas de impresión calcográficas y xilográficas”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 169-176.

tintas obtenidas de planchas de cobre y madera, excepto la nº 0 que corresponde a una tinta sin utilizar, todas ellas de los fondos del Museo, distribuidas de la siguiente forma (Tabla 2. IV)¹²²:

Tabla 2. IV. Distribución de las muestras de tintas analizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier*.

	S. XX	S. XIX	S. XVIII	S. XVII
33 Tintas calcográficas	3	13	15	2
11 Tintas Xilográficas	-	11	-	-

Hay que señalar que se entiende que son las matrices las que corresponden a esos siglos, las tintas alojadas en las tallas es muy probable que aunque sean antiguas procedan de estampaciones posteriores.

Además de las tintas analizaron compuestos que presuntamente se encuentran en ellas para compararlos con las tintas utilizando la misma tecnología, como el carbonato de sodio, sulfato de sodio, talco, hidroxiapatita, nitrato de sodio, aceite de linaza y pigmentos como el azul de Prusia y negros de huesos y de vid. En la tabla 2.V. que se presenta a continuación se muestran los resultados del análisis¹²³, el punto señala la presencia del compuesto.

Tabla 2. V. Tabla de resultados de las muestras de tintas analizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier*.

siglo	tinta	ferrocianuro	sulfato	carbonato	fosfato	silicato	nitrato	
XX	0	•	-	-	•	-	-	
	42							
	43			•	-	•		
XIX	3	-	-	•		•	•	
	4			-		-		
	6	•				-		•
	7	-			•			
	8				-			
	10				•	•		
	16	•			•	-		
	17							
	19			-				
	20	-		-	•	•		
	21				-			-
	23			•	•	•		-

¹²² **Ibíd.**, p. 170-1

siglo	tinta	ferrocianuro	sulfato	carbonato	fosfato	silicato	nitrato
	30	●	-		-	●	-
XVIII	2	-		●	-		
	5	●		-	●		
	9	-		-		-	
	11						
	12						
	13						
	14						
	15						
	18		●	-	●	-	
	22						
	32						
	33						
	34						
	35						
	45	-	-				-
XVII	1			●	-	●	●
	44						-

La presencia de carbonatos se debe a que el carbonato de calcio se usa como carga para dar cuerpo y estructura a las tintas calcográficas. También puede deberse su presencia a contaminaciones causadas por el carbonato de cobre de las planchas. Aparece en 29 planchas de cobre de un total de 33 muestras analizadas.

La presencia de fosfatos se debe al fosfato de calcio que es el residuo resultante de la calcinación de huesos de animales presente en el pigmento negro de humo, de un total de 33 planchas lo presentan 9.

La presencia de sulfatos puede ser debida a la presencia de sulfato cálcico que se puede incorporar a las tintas como carga. Lo presentan 6 muestras del total.

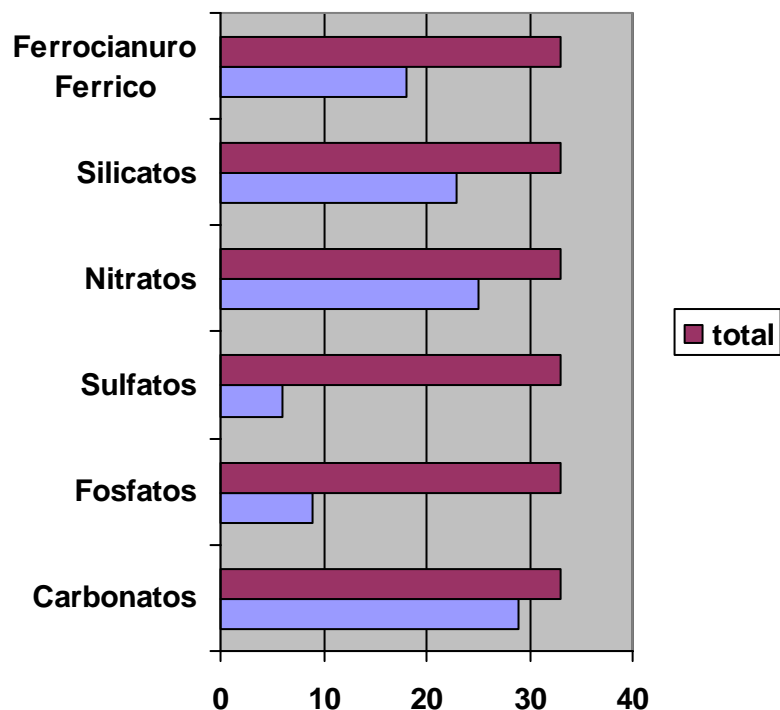
Los nitratos son compuestos que no tienen finalidad determinada en la composición de tintas. Podrían estar ocasionados por la contaminación de la muestra, o ser producto de una reacción. Aparece en 25 muestras del total.

Los silicatos se usan como cargas en forma de arcillas o de sílice, aparecen en 23 muestras del total.

El ferrocianuro férrico es el pigmento azul de Prusia, se emplea sólo o como componente de mezclas de pigmentos ya que produce una mayor intensidad a las tintas de color negro. Lo presentan 18 muestras del total.

En la Il. 2.18. se muestra la distribución de los diferentes compuestos obtenidos comparándolos con el total de las láminas analizadas¹²⁴.

¹²⁴ *Ibíd.*, p. 175



II. 2. 19. Gráfico de resultados de las 33 muestras de tintas analizadas por espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier* con los productos obtenidos en relación con el total de muestras.

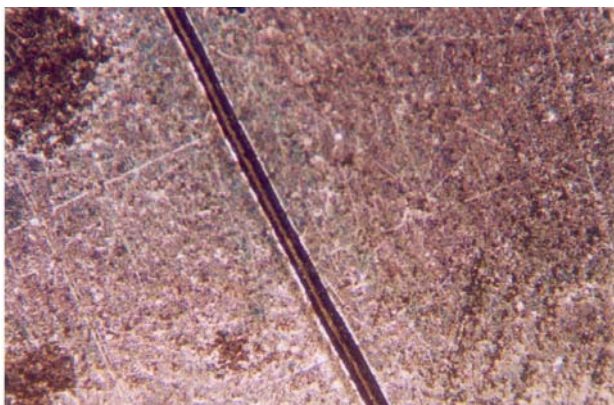
2.4. Deterioros habituales que presentan las láminas

- **Acumulación de tintas antiguas** procedentes en algunos casos de una deficiente o nula limpieza en anteriores estampaciones, actualmente no se pueden extraer con los disolventes orgánicos utilizados para disolver tintas modernas (de distinta composición), y que repercuten desfavorablemente en la estampación al impedir un correcto entintado de la lámina, provocando además en algunos casos corrosión en las entalladuras, que es el lugar dónde habitualmente encontramos una mayor acumulación de tinta (ver II. 2.8).

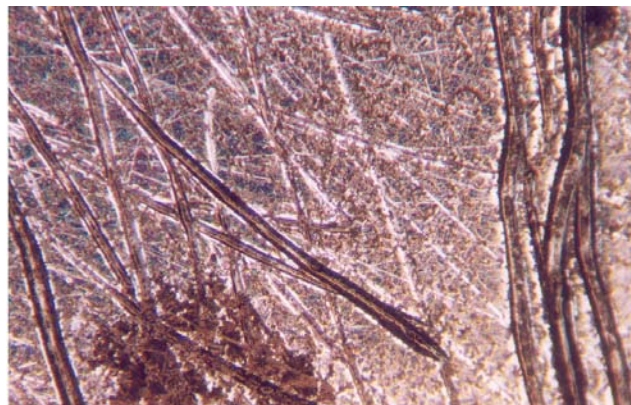
Debido precisamente a la acumulación de tinta en el reverso de las láminas, en ocasiones se queda alojada en los huecos o marcas del zinc que se pueden ver en la parte posterior de algunas piezas. Si no se eliminan, al continuar estampando la plancha en estas condiciones, se puede llegar a producir (por la presión que ejerce el tórculo) un rebotado de la tinta del reverso, visible en el anverso son las denominadas “pecas de suciedad”.

- **Presencia de recubrimientos “protectores”** como barnices de diversa naturaleza, betún de Judea, vaselina, parafina, cera, aceite de linaza, etc. aplicados en épocas anteriores para evitar la corrosión pero que con el paso del tiempo se revelan inadecuados.

- Presencia de **huellas dactilares oxidadas** por los componentes ácidos de la piel, muy difíciles de eliminar, y que revelan la manipulación de las piezas en etapas anteriores.
- **Corrosión localizada** de las láminas (ver Il. 2.20. y 2.21) que puede ser debida a la aplicación en etapas anteriores de los recubrimientos “protectores” anteriormente mencionados. Esto es debido a que por un lado pueden interaccionar con el metal base, y por otro se puede producir corrosión por aireación diferencial, si se elimina el recubrimiento en zonas concretas debido por ejemplo a la manipulación.



Il. 2.20. Imagen de microscopía óptica a X 50 de corrosión y una punta seca gastada de Pablo Gargallo de la lámina *Bailarina*



Il. 2.21. Imagen de microscopía óptica a X 50 de corrosión en punta seca gastada de Pablo Gargallo de la lámina *Bailarina*

- **Pátinas de corrosión generalizadas** más o menos uniformes que, aunque no sean muy atractivas estéticamente, proporcionan estampas de buena calidad.
- **Alteraciones** de diverso grado que repercuten desfavorablemente en la calidad de las estampas dando lugar a velos grises de intensidad variable o manchas.
- **Productos de corrosión** pulverulentos y/o picaduras sobre la superficie de láminas y que no son aptas para la estampación (ver Il. 2.21 y 2.22)
- **Adherencia de materiales diversos** en la superficie tanto en el anverso como en el reverso. En el anverso aparece en muchas piezas el sello de catalogación con el número de inventario que provocan alteraciones en la parte dónde se encuentra adherido. Se pueden encontrar estampas con restos de la imagen del anverso adheridos a la parte posterior de la misma, restos de cinta adhesiva, papel de periódico, o papeles de diversa índole.
- **“Cansancio o agotamiento”** de láminas que debido al elevado número de estampaciones a que fueron sometidas sus tallas se encuentran, lo que se denomina, **“cansadas o agotadas”** según el caso, lo que significa que no son aptas o no es recomendable realizar sucesivas estampaciones, en primer lugar porque no reflejan fielmente el trabajo del grabador y en

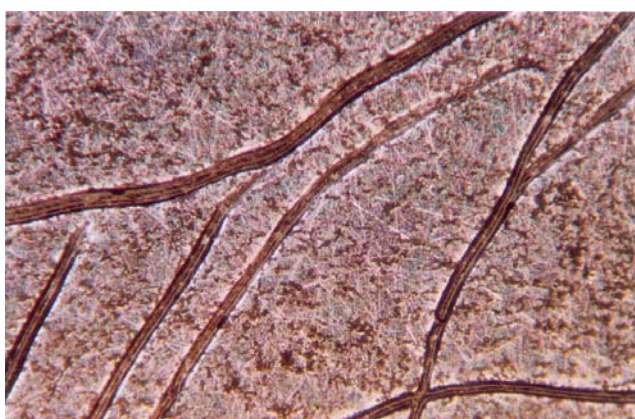
segundo porque de continuarse haciendo, llegaría un momento en el que se puede llegar a perder el grabado completamente.

- **Alteraciones mecánicas**, como deformaciones, *descamaciones* del metal, alabeo, rayado de la superficie, fisuras e incluso diferencia en el grosor de la lámina.

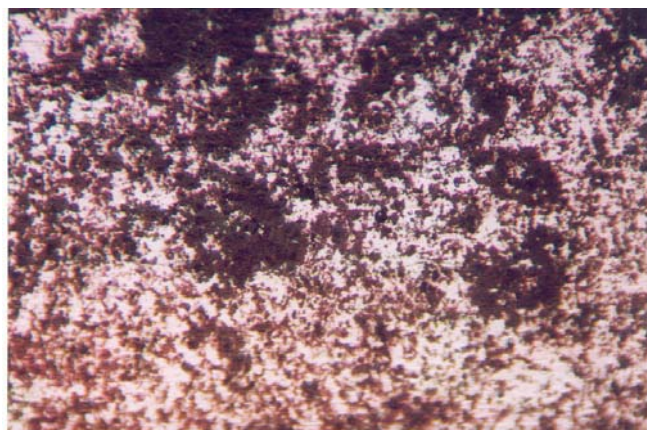
Corrosión

Es un proceso químico en el que el metal de las planchas pasa de su estado metálico al estado mineral original en el que se encontraba.

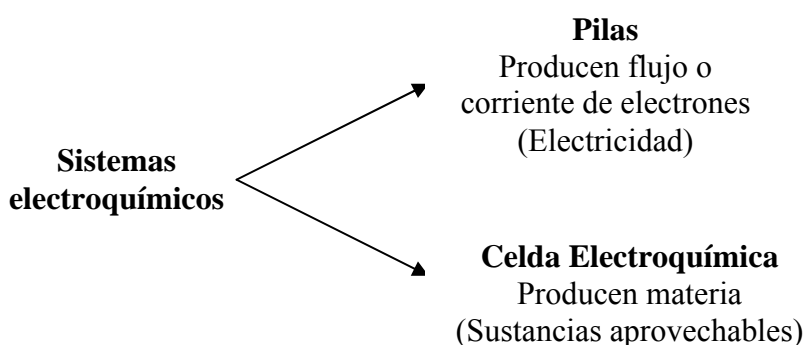
La corrosión ocurre básicamente por medio de reacciones electroquímicas¹²⁵



II. 2.22. Imagen de microscopía óptica a X 50 de picaduras en la lámina *Desnudo* de Pablo Gargallo en un detalle de la mano de la figura.



II. 2.23. Imagen de microscopía óptica a X 50 de corrosión en la lámina *Bailarina* de Pablo Gargallo.



Los metales presentan diversa resistencia a la corrosión según su potencial o nobleza dada por su situación en la serie galvánica. El zinc es de los metales más electronegativos en la serie galvánica.

¹²⁵ **Walter López González, Marta Lage, Luis Crespo, Santiago Fortea y Rafael J. Martín,** *Metales I*, memoria del curso impartido en la Escuela taller de Arte Gráfico, Calcografía Nacional, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando, Madrid, Arte Gráfico Escuela Taller, 1990, p. 20

Corrosión electroquímica, para este tipo de corrosión es necesario que haya siempre dos elementos: los electrodos y el electrolito. Los electrodos son el ánodo(+) y el cátodo(-) mientras que el electrolito se forma de una sustancia química diluida en agua, por ejemplo:

- Cu: cátodo(-)
- Zn: ánodo(+)
- Electrolito: agua + sal o humedad con contaminantes como polvo, sudor, vapores y residuos.

Mecanismos de corrosión en planchas:

- Por hendiduras, se produce en lugares donde no hay una unión totalmente sellada entre un metal y otro, o hay hendiduras en el mismo metal.
- Aireación diferencial, se produce cuando el revestimiento que está sobre la superficie metálica de las láminas ha sido dañado y por ese espacio entran los elementos necesarios para provocar la corrosión. Primero se producen ampollas o bolsas y se puede llegar a producir la corrosión total del metal a la larga.
- Por picado, corrosión puntual producida por la presencia de impurezas en el metal o una superficie lisa e irregular, en un ambiente nocivo (Il. 2.21).
- Pátina, corrosión uniforme sobre la superficie, puede ser de muchos tipos dependiendo del metal y de la atmósfera en la que se encuentre (Il. 2.22).
- Ataque galvánico, se produce al tener en contacto dos metales de diferente grado de nobleza. El más noble se protege frente al menos noble que se convierte en metal de sacrificio corroyéndose.

2.5. Tratamientos de restauración y conservación aplicados a las planchas de grabado

Son aquellos que han sido empleados primero por los propios grabadores, por los talleres de estampación y posteriormente por los departamentos de conservación y restauración de las Calcografías o Museos con colecciones de láminas de grabado calcográfico, con el fin de preservarlas en las mejores condiciones para su estampación, almacenamiento y/o exhibición.

Como se describe en el apartado anterior, dentro de los deterioros más habituales que sufren las planchas, la limpieza de tintas, suciedad y sustancias ajenas a la matriz y la eliminación de la corrosión serán los temas principales a los que irán encaminados los tratamientos de restauración. Así como la protección posterior de las planchas para su conservación.

Cuando las tallas del grabado están cansadas o agotadas, actualmente no se modifica su estado. En etapas anteriores se retallaron planchas para proseguir su edición, por motivos obvios, en la actualidad se descarta cualquier tratamiento de esta naturaleza. En la Calcografía de Roma¹²⁶ proponen la realización de una réplica por electrofotografía mediante el uso de la *Cámara Kirlian*, producto de

¹²⁶ **Antonio Zappala**, “Indagini e proposte per il restauro conservativo de la matrici calcografiche” en *Morandi L’opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990, p. LXII

una investigación con la colaboración del Instituto Centrale del Restauro y el Instituto Nazionale per la Grafica. En otra institución, el Rijksmuseum de Ámsterdam, desde hace más de diez años, se pueden adquirir estampas realizadas a partir de réplicas de las matrices originales de los grabados de Rembrandt. Es una buena forma de solucionar el problema sin permitir que las láminas originales se lleguen a agotar por las ediciones demasiado largas.

2.5.1. Limpieza de tintas

Son escasas las referencias de la limpieza de tintas de las matrices de los grabados en los talleres de estampación, en general, coinciden en la importancia de que después de la última estampación las láminas se limpiarán de tinta rápidamente. Se puede hacer vertiendo alcohol mineral o trementina limpiando anverso y reverso con un trapo de algodón suave y limpio. Si la plancha presenta irregularidades u oquedades en su superficie se desalojarán de tinta con ayuda de una brocha de cerdas rígidas¹²⁷.

Se debe limpiar la matriz después de cada sesión. Caso de no hacerlo la tinta se reseca y resulta muy compleja. Se puede eliminar utilizando un decapante para pintura, producto éste muy destructivo.¹²⁸ Los disolventes que se emplean habitualmente en los talleres de grabado y estampación son: la gasolina, esencia de trementina, gasolina blanca o *white spirit*, benceno, keroseno, alcohol, cloroformo¹²⁹. Si la plancha tiene tintas envejecidas en sus tallas se utiliza la lejía o sosa para eliminarlas.

En la tabla 2.VII. se clasifica esta información de los talleres e instituciones representativas.

Tabla 2.VI. Sistemas de eliminación de tintas empleados en los talleres

Taller de grabado y/o estampación	Limpieza de tintas recientes	Limpieza de tintas antiguas
Calcografía Nacional Madrid	Petróleo hasta el 2001. Actualmente Gasolina sin plomo y esencia de trementina	Antes decapante para pinturas. Actualmente xileno
Instituto Nazionale per la Grafica. Roma	Disolventes orgánicos limpieza mecánica con cepillos.	Eliminación mecánica con blanco de España.
Joan Barbará. Barcelona	Aguarrás, esencia de trementina, bencina con gotas de aceite	Vaselina templada con ayuda de una punta

¹²⁷ **Juan Carlos Ramos Guadix**, *Técnicas aditivas en el grabado contemporáneo*, Granada, Universidad de Granada, 1992, p. 120

¹²⁸ **Ibíd.**, p. 120

¹²⁹ **Stanley William Hayter**, *New ways of gravure, Innovative techniques of printmaking taken from the studio of a master craftsman*, New York, Watson-Guptill publications, 1981, p. 33

Taller de grabado y/o estampación	Limpieza de tintas recientes	Limpieza de tintas antiguas
Taller de producción gráfica UNAM. México D.F.	Esencia de trementina, Gasolina blanca, thinner	
Walter Chamberlain. Londres	Aguarrás y cepillo de cerdas rígidas	Sosa cáustica en agua o pura o hirviendo. Decapante de pintura
Jaume Pla ¹³⁰ . Barcelona	Petróleo, aguarrás o bencina	
Atelier 17 ¹³¹ . París	Gasolina	Lejía
Facultad de Bellas Artes ¹³² . Madrid	Aguarrás, disolvente nitrocelulósico	Decapante con ayuda de una punta seca

En cuanto a los sistemas de limpieza de tintas empleados por los restauradores en las Calcografías o Museos son de investigación reciente y proceden fundamentalmente de las Calcografías de Madrid, de Roma, el Museo de Ciencias Naturales de Praga, y el Museo de les Arts Gráficas de Barcelona.

En el Museo de Ciencias Naturales de Praga¹³³ para la limpieza y eliminación de tintas y otras sustancias ajenas a la matriz, tanto de cobre como de zinc, proponen la utilización de disolventes hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono, tricloroetileno y si las tintas son persistentes utilizar disolventes como acetona, etanol, petróleo, etilacetato y emilacetato de forma seriada.

En la Calcografía Nacional de Madrid hasta 1990 se utilizaban sistemas de limpieza de tintas para las planchas de cobre y zinc con disolventes orgánicos, como xileno, acetona y etanol. Desde 1990 y a la par que se colabora en un proyecto de investigación con el CENIM¹³⁴, se empiezan a utilizar series de disolventes de distinta polaridad: alcohol bencílico, xileno, tetracloruro de carbono, percloroetileno, etanol, acetona y cloroformo.

¹³⁰ **J. Pla**, (*Op-cit*), p. 143. Este autor menciona estos disolventes como elementos imprescindibles del taller de estampación. No hace referencia concreta a la limpieza de tintas ni a la conservación específica de planchas.

¹³¹ fundado por Stanley William Hayter en París en 1927.

¹³² **Alvaro Paricio** en la materia que imparte de Grabado Calcográfico.

¹³³ **Jirí Cejka**, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks”, Venice 1975, ICOM Committee for conservation, 4th Triennial meeting, pp. 75/25/1-9

¹³⁴ Centro Nacional de Investigación y Estudios Metalúrgicos del Consejo Superior de Investigación y Ciencia, con el doctor **Eduardo Otero Soria**, que después de 4 años publica la Memoria final del Proyecto: *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación*. Madrid 1993. Dirección General de Investigación Científica y Técnica. Ref. PB-87-0444

Con buenos resultados a priori pero muchos problemas de manipulación por la elevada toxicidad de alguno de ellos.

Una vez concluido el proyecto del CENIM antes mencionado se resuelve que el mejor sistema de limpieza de tinta para las planchas de cobre, sirve además para la eliminación de la corrosión. Por lo que se describe en el punto siguiente.

En la Antigua Academia de San Carlos se prueba con los resultados obtenidos en dicha investigación¹³⁵ empleándose para las láminas de cobre la solución de limpieza alcalina nº 8 manteniendo el pH nunca por debajo de 9. Para las láminas de acero y zinc, inmersión en alcohol bencílico de hasta 2 semanas, desengrasado con xileno y para todas ellas secado con baños alternativos de etanol y acetona.

El Museo de les Arts Grafiques quizá sea la institución que más ha investigado en la limpieza de tintas, con métodos de limpieza química y con plasma, para planchas de cobre y zinc fundamentalmente.

Para la limpieza de planchas de cobre y acero¹³⁶ han investigado intentando saponificar los aceites oxidados y así conseguir la disolución química de las tintas. Ensayaron como agentes saponificadores, el carbonato sódico y el hidróxido sódico en disoluciones acuosas diluidas. Éste último no ha conseguido la limpieza de tinta ni en frío ni en caliente. Sin embargo con hidróxido sódico 0.1N por encima de los 70°C, concluyen que elimina la tinta perfectamente y no se produce pérdida de peso ni de brillo de la plancha. El proceso seguido consiste en calentar la disolución de hidróxido sódico (4 g/l + 10% en volumen de glicerina) hasta ebullición, dejar hervir de 5 a 10 min. y sumergir la plancha en la disolución. La evolución de la limpieza es bastante rápida y se puede seguir a simple vista. Después se lava y cepilla con agua desionizada y jabón, se enjuaga con agua desionizada y acetona. Después se seca la plancha.

En el caso de las planchas de zinc, es digno de mención el efecto disolvente del aceite de linaza que a elevada temperatura consigue disolver las tintas¹³⁷. Esto puede ser debido a su afinidad química con los aceites secos de la tinta, que viene dada por su grupo éster y su carácter lipófilo. El problema es que se produce corrosión de la plancha de zinc debido a la acidez del aceite, determinada tanto por la acidez residual como por la que se produce a alta temperatura por pirólisis del aceite.

Probaron también con aceite de oliva que contiene ésteres de glicerina y una mayor acidez. A alta temperatura disuelve la tinta pero produce una intensa corrosión sobre el metal. Con un aceite mineral no produce corrosión en metal

¹³⁵ **Marta Lage de la Rosa**, Restauración y Conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la antigua Academia de San Carlos, tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales, México D.F., Universidad Autónoma de México, Ministerio de Cultura España, 1996.

¹³⁶ **Joseph Emili Ferrer Solé**, "Limpieza de planchas calcográficas de restos de tinta envejecida", Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 315-318.

¹³⁷ **Ibíd.**, p. 317

pero tampoco disolución de la tinta. Finalmente se optó por utilizar triacetato de glicerina; un éster de glicerina igual que los aceites vegetales, de acidez casi nula y térmicamente estable ya que hierve por encima de los 250°C y el grupo acilo del éster es saturado y no se oxida fácilmente¹³⁸.

Se opera de la siguiente manera: el triacetato de glicerina se introduce en una estufa a 180°C durante dos horas, se sumerge la plancha de zinc durante 10 horas (con la cubeta tapada) una vez a temperatura ambiente la estufa, se lava la plancha con agua desionizada y jabón, se enjuaga con agua desionizada y acetona. Después se seca. En la tabla 2.VIII. se muestran los resultados de los diferentes limpiadores utilizados.

Tabla 2.VII. Sistemas de eliminación de tintas

Productos limpiadores	Tipo	Disolución tinta	Corrosión de la plancha
Aceite vegetal	Linaza	Sí	Sí
	de oliva	Sí	Sí
Aceite mineral	Mezcla de hidrocarburos pesados	No	No
Triacetato de glicerina	Ester de glicerina	Sí	No

Otro sistema investigado en este Museo, es la aplicación del plasma de radiofrecuencia a la limpieza de tintas en planchas calcográficas de cobre¹³⁹. Afirman que el plasma de oxígeno actúa oxidando la materia orgánica (tinta en este caso) reduciéndola a agua y monóxido de carbono. El metal base no se ve atacado por este tratamiento. Los resultados observados son positivos pero se advierten diferencias según el entintado de la plancha sea ligero o grueso; en este caso se dificulta la acción del plasma.

En colecciones de planchas de zinc grabadas por las técnicas contemporáneas de sucesivas mordidas y varios niveles, prueban la técnica de oxidación mediante

¹³⁸ *Ibídem*, p. 318

¹³⁹ **Marta Pellicer, Mercé Alonso, Joan Esteve, Salvador Borrós**, “Aplicación del plasma de radiofrecuencia a la limpieza de tinta en planchas calcográficas”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 163-168

plasma frío¹⁴⁰. Las condiciones del reactor se establecen de la siguiente manera para mantener una buena estabilidad del plasma (tabla 2.IX.):

Tabla 2.VIII. Descripción de las condiciones del plasma

Parámetro	Valor
Presión en el reactor sin oxígeno	0.1 mbar
Presión en el reactor con oxígeno	2.1 mbar
Potencia incidente	130 W
Potencia real	105 W

La exposición de las planchas de zinc al plasma de oxígeno ha sido de 5 horas y los resultados obtenidos se examinan mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la tabla 2.X. se muestran los resultados.

Tabla 2.IX. Resultados de XPS de las planchas de zinc antes y después de la limpieza de tintas con plasma de oxígeno.

Proceso	%C	%O	%Zn	Zn/O	Zn/C
Plancha de zinc sin tratar	51.3	31.9	9.8	30.7	19.1
Plancha de zinc después de 5h de plasma	38.8	37.2	10.9	29.3	28.1

Como se puede observar la relación entre el zinc y el oxígeno se mantiene prácticamente constante, lo que indica la existencia de una película de óxido de zinc inicial que protege la plancha del ataque del plasma. Por tanto el plasma no afecta la superficie del zinc. Además la relación entre zinc y carbono ha aumentado después del tratamiento lo que indica un efecto del plasma de oxígeno sobre la materia orgánica (tintas) lo que refuerza el posible efecto limpiador de la técnica. Después de estudiar las planchas por microscopía electrónica se observa que los restos de tinta se eliminan de todos los niveles de las tallas del grabado¹⁴¹.

En el Instituto Nazionale per la Grafica en Roma llevan más de 20 años dedicándose a las tareas de conservación y restauración de planchas de grabado, es el lugar que conserva la mayor colección de matrices y entre ellas planchas de gran relevancia como las del artista Giorgio Morandi.

¹⁴⁰ Mercedes Alonso, Salvador Borrós y Joan Esteve, “Método para la restauración de planchas calcográficas de zinc mediante la técnica de plasma en frío”, Opus-cit, p. 308-313

¹⁴¹ *Ibidem*, p. 312-313

Para la limpieza de las tintas antiguas de las planchas de cobre¹⁴² utilizan una solución de 150 g. de hidróxido sódico en 1 l de agua desionizada a la que se añaden de 20-40 g de granalla de zinc para neutralizar la solución, se utilizará después de 30 minutos de reposo y se aplica localmente en forma de tamponamientos o papetas, o mediante inmersión de la plancha en la solución, con un cepillado suave. Inmediatamente después se lava bien con agua corriente y se seca evitando pasar de unos 70-80°C.

Para la eliminación de tintas antiguas en planchas de zinc¹⁴³, aún no hay alternativa al método tradicional que consiste en la limpieza mecánica con cepillos después de haberlas ablandado con disolventes orgánicos. Esto no resuelve bien el problema, así el estampador¹⁴⁴ del Instituto propone la realización de las estampas entintando la superficie metálica previamente barnizada, la tinta se eliminaría con la disolución de ese barniz.

Las dos imágenes superiores de la Il. 23 muestran la misma matriz (detalles de una figura femenina de Giovanni Gromo grabada al aguafuerte)¹⁴⁵ entintada por el método tradicional, directamente sobre el metal a la izquierda y sobre el metal previamente barnizado sobre un barniz protector, los resultados son satisfactorios pues después de la estampación las tallas quedan perfectamente limpias de tinta eliminando el barniz protector. Las dos imágenes inferiores de la Il. 2.23 muestran la misma matriz estampada sobre una película de Paraloid B-72, este barniz es el que se emplea para la conservación a largo plazo de las láminas. Se puede apreciar por la calidad de las estampaciones que el Paraloid no se revela adecuado para este propósito.

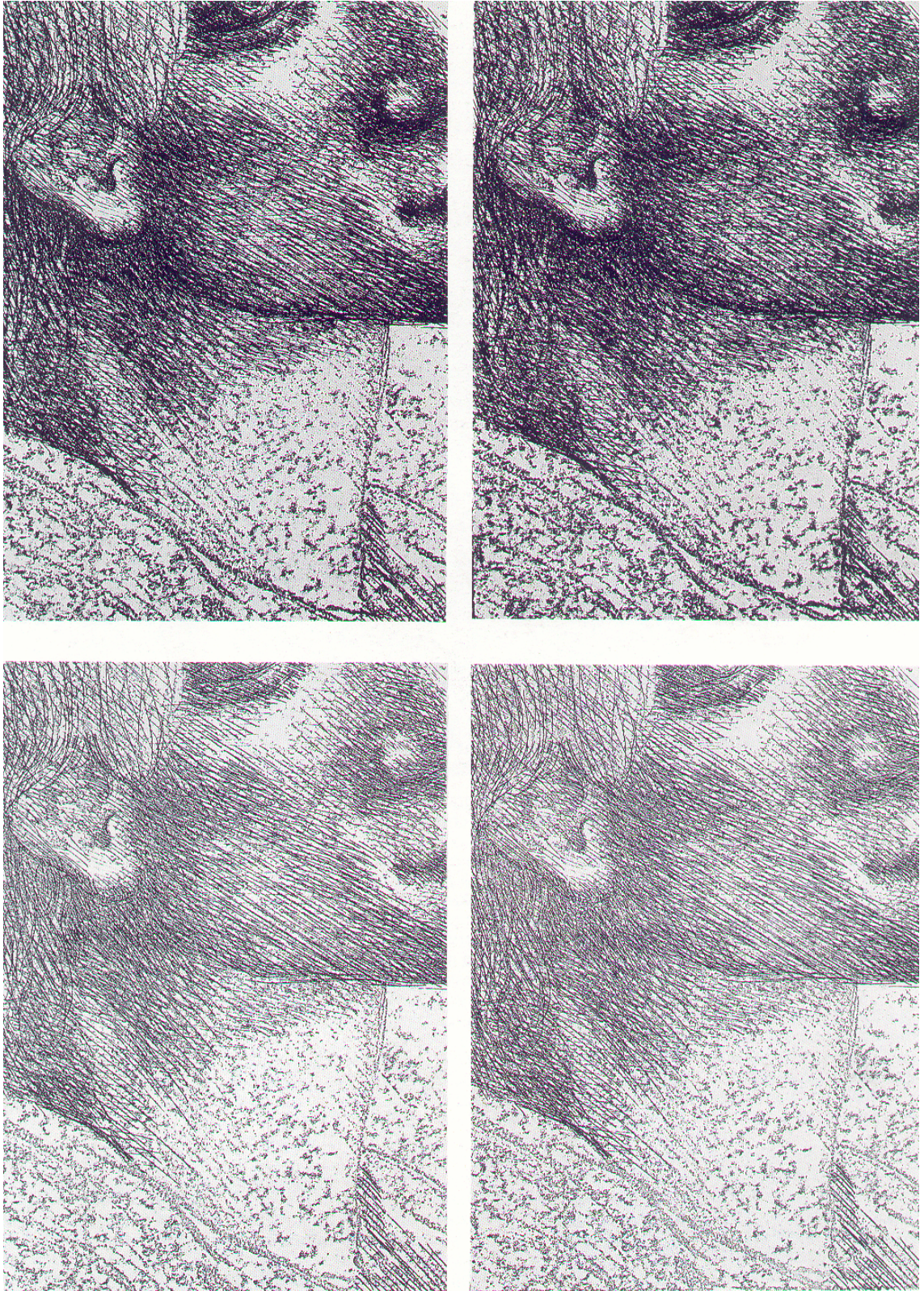
¹⁴² **Antonio Zappala** “Problemi di Pulizia e Conservazione di Matrici da Stampa Calcografica. Perugia”, en *2ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo studio e la Conservazione delle opere d'arte*. Roma, Istituto Centrale per il Restauro, 1988, pp. III/15.6

¹⁴³ **Antonio Zappala**, “Indagini e proposte per il restauro conservativo de la matrici calcografiche” en *Morandi L'opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990, p. LXV

¹⁴⁴ **Antonio Sannino**, tipógrafo calcógrafo del Instituto Nazionale per la gráfica, en *ibidem*, p.

LXV

¹⁴⁵ *Ibidem*, p. LXIV



II. 2.24 Imágenes de cuatro detalles de estampas de la misma lámina realizadas entintando de forma tradicional la primera sobre el metal y la segunda sobre barniz y las dos de la parte inferior sobre película de Paraloid.

En la tabla 2.XI. se muestra un compendio de los procedimientos de limpieza de tintas utilizados para las planchas metálicas de cobre, zinc y acero.

Tabla 2.X. Resumen de los tratamientos de limpieza de tintas aplicados en las Instituciones que custodian colecciones de láminas de grabado.

Institución	Fecha	Metal	Tintas recientes	Tintas antiguas
Museo de Ciencias Naturales Praga	1975	Cobre y zinc	Hidrocarburos clorados	Disolventes seriados: acetona, etanol, petróleo, etilacetato, emilacetato.
Calcografía Nacional Madrid	Hasta 1990	Cobre	Xileno	morfolina
		Zinc, acero		EDTA
	Hasta 2003	Cobre		Solución alcalina nº 8 y nº9
		Zinc y acero		Alcohol Bencílico, serie de disolventes de distinta polaridad.
Museo de les Arts Gráficas Barcelona		Cobre		Plasma de oxígeno
		Zinc		Triacetato de glicerina a 180°C
		Acero y cobre		Plasma frío
				4 g/l de hidróxido sódico en agua desionizada + 10% en volumen de glicerina
Antigua Academia de San Carlos México DF.	1996	cobre		Solución alcalina nº 8
		Zinc y acero		Alcohol Bencílico, serie de disolventes
Istituto Nazionale per la Grafica Roma	1988	cobre		150 g. hidróxido sódico/l agua desionizada
		zinc		Cepillado con disolventes orgánicos

2.5.2. Eliminación de la corrosión

El primer paso para la eliminación de la corrosión debe ser su caracterización. Como se mencionó anteriormente el zinc ha sido poco utilizado como material base en la realización de Bienes culturales por lo que desde el punto de vista de la conservación se le ha dado poca importancia a sus productos de alteración.¹⁴⁶ En la actualidad es considerado como un metal “moderno”¹⁴⁷ en la elaboración de bienes culturales. En el departamento de conservación del *British Museum* de Londres realizaron una caracterización de sus productos de alteración por microscopía electrónica de barrido (SEM) con examen puntual de difracción de rayos X (EDAX) para caracterizarlos.

Se encuentran productos como el hidróxido de zinc que se forma en presencia de humedad y ausencia de dióxido de carbono, y cuando éste último está presente se forman los carbonatos, fácilmente reconocibles pues forman una fina capa de color blanco grisáceo, que además protege el metal subyacente de la corrosión. También se encuentra el sulfato de zinc que se forma en presencia de dióxido de azufre, muy común en la atmósfera de las ciudades.

El zinc se corroe además de con humedad relativa, en presencia de ácidos acético y fórmico, formaldehído y aceites secantes¹⁴⁸.

Otro producto de alteración es la hidrozincita $(\text{Zn}^5(\text{OH})^6(\text{CO}^3)^2)$ que es una costra negra grisácea ha aparecido en un jarro de zinc italiano del s. XIX. En las planchas de zinc aparece un hidroxicarbonato $(\text{Zn}^3\text{Zn}^2(\text{CO}^3)^2(\text{OH}))$ que se ha identificado como producto de alteración del zinc en el Museo de Ciencias Naturales de Praga¹⁴⁹. En el Instituto Nazionale per la grafica de Roma¹⁵⁰, de muestras de las planchas de zinc del grabador Morandi, han identificado por Difracción de Rayos X, hidroxiclورو de zinc $(\text{ZnCl}^2_4\text{Zn}(\text{OH})^2)$ y acetato de zinc bihidratado $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})^2_2\text{H}_2\text{O})$.

En ambientes exteriores los productos de corrosión del zinc son más severos y la presencia de contaminación en la atmósfera y de la lluvia periódica catalizan la reacción. Además en algunos casos la lluvia puede impedir la formación de carbonatos, protectores para el metal subyacente¹⁵¹, debido a que una superficie permanentemente mojada restringe el acceso de dióxido de carbono imprescindible para formarla.

¹⁴⁶ **Rutherford J. Gettens**, *Productos de alteración mineral en objetos metálicos antiguos*, México D.F., Centro latinoamericano para la conservación y restauración de los Bienes Culturales, México, UNESCO, 1969, p. 10.

¹⁴⁷ **Lorna R. Green and David Thickett**, “Modern metals in museum collections” en *Saving the twentieth century. The conservation of modern materials*, Ottawa, Canadian Conservation Institute, 1993, p. 262.

¹⁴⁸ *Ibidem*, p. 262, remite a **Mellor, J. W.** *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, London, Longmans Green and Co., 1923, Vol. IV, p. 476.

¹⁴⁹ **J. Cejka**, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks” en *preprints of ICOM meeting, Venezia, 1975*, p. 75/25/1-2

¹⁵⁰ **Antonio Zappala**, “Indagini e proposte per il restauro conservativo de la matrici calcografiche” en *Morandi L'opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990, p. LXII

¹⁵¹ **Carol A. Grissom**, “The Conservation of outdoor zinc sculpture”, en *Ancient and historical metals, conservation and scientific research*, California, The Getty Conservation Institute, 1991, p. 292.

En la tabla 2.XII. se clasifican los resultados de la investigación bibliográfica.

Tabla 2.XI. Productos de corrosión caracterizados en Bienes Culturales de zinc.

Institución	Bien Cultural	Lugar	Año	Producto de corrosión	fórmula
Museo de Ciencias Naturales	planchas	Praga	1975	hidroxicarbonatos	$Zn^3, Zn^2, (CO_3)_2 (OH)_6$
Istituto Nazionale per la Grafica	planchas	Roma	1990	Hidroxiclورو de zinc	$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$
				Acetato de zinc bihidratado	$Zn (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
British Museum	Monedas 1920	Londres	1972	Hidroxicarbonato de zinc	$Zn_5(CO_3)_2 (OH)_6$
	Monedas 1920			Simonkolleite	$Zn_5 (OH)_8 Cl_2$
	Monedas 1919			Zinc formate hidrate	$C_2 H_2 O_4 Zn \cdot 2H_2O$
	Monedas 1920			Carbonato de zinc	
Getty Conservation Institute and Museum ¹⁵²	Esculturas al aire libre, s. XIX	Dinamarca	1991	Óxidos, hidróxidos y carbonatos de zinc	
		Estados Unidos		Sulfato de zinc, hidroxiclورو de zinc	

Además de estos productos de alteración identificados en bienes culturales de zinc, a continuación en la siguiente tabla se ordenan todos los productos de corrosión que generalmente se pueden identificar en este metal, sus características, apariencia, solubilidad, etc. Como se puede apreciar no todos coinciden con los que se identifican en los bienes culturales metálicos de zinc.

¹⁵² **Knud Holm**, “Production and restoration of nineteenth-century zinc sculpture in Denmark”, en *Ancient and historical metals, conservation and scientific research*, California, The Getty Conservation Institute, 1991, p. 246.

Tabla 2.XII. Productos de corrosión de zinc

			P. f	Color	Solubilidad	Características
Óxido	Zn O	Cincita	1975°C	Blanco o grisáceo Blanco chino o de zinc	Ácidos y alcalis, insoluble en alcohol y agua	Absorbe dióxido de carbono del aire
Sulfuro	Zn S	Blenda	1020°C 1180°C	Blanco o amarillento	Ácidos e insoluble en agua	Dos formas cristalinas la α (wurzita) y β (esfalerita). La forma β pasa a α a 1020°C. Sublima a 1180°C
Carbonato	Zn CO ³ Zn CO ³ · Zn (OH) ₂	Smithsonita		Blanco grisáceo	Acidos, alcalis y soluciones de sal amoniaco. Insoluble en agua	Se forman cuando esta presente el dióxido de carbono, es una capa protectora. Pierde CO ₂ a 300°C
Silicato	Zn ² Si O ⁴ · H ₂ O	Calamina			Insoluble en agua	
	Zn ² Si O ⁴	willemita	1509°	Blanco	Insoluble en agua	Cristales blancos
Hidróxido	Zn (OH) ₂		125°C, se descompone	Incoloro	Muy poco en agua	Se forma en atmósfera húmeda en ausencia de Dióxido de Carbono. Forma tanto sales de zinc como zincatos
Sulfato	Zn SO ₄ · 7H ₂ O	Caparrosa blanca, vitriolo blanco o de Zn	100°C	Incoloro	Agua y glicerina Insoluble en alcohol	Se forma en presencia de dióxido de azufre Pierde 7H ₂ O a 280°C Eflorescente
Cloruro	Zn Cl ₂	Manteca de zinc	275°C 290 °C	Blanco	Agua, alcohol, éter y glicerina	Se presenta en varias formas: masa fundida, cristales, gránulos o cilindros blancos.
Nitrato	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O		36,4°C	Incoloro	Agua y alcohol	Se presenta en forma de cristales incoloros.

Los tratamientos para la eliminación de la corrosión son considerados de restauración y aplicados por tanto en las instituciones museísticas, no por los grabadores o talleres de estampación, como sucede con la limpieza de tintas y la conservación.

Por orden cronológico es el Museo de Ciencias Naturales de Praga¹⁵³ es el que comienza a aplicarlos, así proponen para la eliminación de la corrosión de las planchas de zinc la utilización del ácido amidosulfónico en concentración variable del 1 – 5 % y aplicado de forma local mejor que por inmersión. Actúa en pocos minutos dependiendo de la extensión de la corrosión. Después se lavan bien las planchas con agua destilada.

Para las láminas de cobre que presentan corrosión intensa, una vez caracterizados también sus productos de alteración, emplean la siguiente solución de limpieza: 5 g sulfato de hidracina disuelto en 150 ml de agua destilada y mezclado con 300 ml de solución amoniaca al 25%.

Una vez limpias las planchas para la estabilización de la superficie metálica proponen la creación de capas o películas estables de fosfatos o cromatos, aplicadas por inmersión. Para las planchas de zinc utilizan ambas. Aplican los cromatos con una solución al 0,5 % de dicromato de sodio y para la preparación de los fosfatos, 80 g de tetraborato de sodio, 4 g de nitrato de sodio y 8 g de ácido fosfórico (85%) en 1000 ml de agua destilada. Después se lava bien la plancha con agua destilada y se seca perfectamente con aire caliente. A pesar de lo agresivo de estas disoluciones han comprobado que no alteran los grabados más sutiles.

En el Istituto Nazionale per la Grafica de Roma una vez caracterizados los productos de corrosión de las planchas de zinc de Giorgio Morandi dado que la utilización del ácido amidosulfónico que utilizan en el Museo de Ciencias Naturales de Praga, es muy agresiva, realizan estudios comparativos de pérdida de peso en planchas con este ácido y con soluciones de EDTA a diferentes concentraciones y pH¹⁵⁴ para reducir la pérdida de peso de las planchas de zinc. Concluyen después de los estudios que el ácido provoca picaduras en la plancha a las mayores concentraciones. Las soluciones de EDTA a la concentración más diluida de 0,01 N, (3,7 g en 100 cm³ de agua destilada) utilizada de forma local es efectiva ver Il. 2.25. Si la corrosión que presenta la plancha es mayor, se puede aumentar la concentración de la solución hasta un máximo de 0,1 N (3,7 g en 100 cm³ de agua destilada). Estas soluciones de EDTA presentan una ligera acidez por lo que todavía hay pérdida de peso pero muy inferior al sistema de limpieza con ácido amidosulfónico. Después de la limpieza local de la corrosión las planchas se aclaran bien primero en agua corriente y luego con agua destilada. Se secan y se protegen de forma conveniente.

¹⁵³ **Jirí Cejka**, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks”, Venice 1975, ICOM Committee for conservation, 4th Triennial meeting, pp. 75 / 25 / 1-4

¹⁵⁴ **Antonio Zappala**, “Pulizia dai prodotti di corrosione delle matrici calcografiche di zinco”, KERMES, arte e técnica del restauro, Nardini editore, anno III – n° 8 mayo-agosto 1990, p. 20



II. 2.25. Estampas de la misma lámina antes y después de la eliminación de los productos de corrosión con soluciones de sal sódica de EDTA a pH 6.

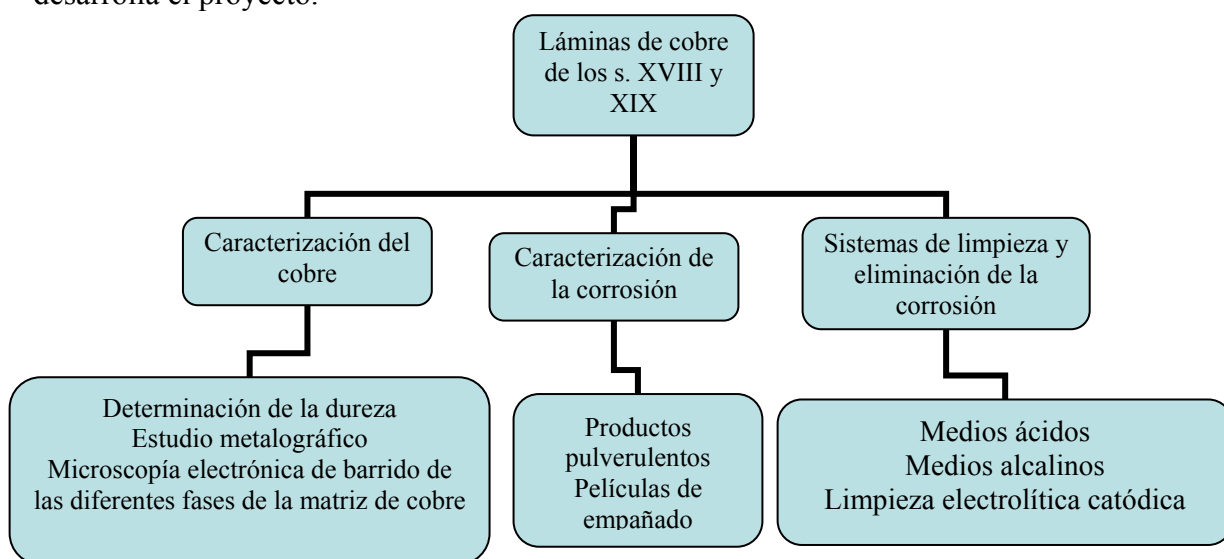
Para las láminas de cobre¹⁵⁵ utilizan una solución de 5 ml ácido sulfúrico en 1 l agua con 10 a 20 g granalla de zinc, la plancha se sumerge en la solución una vez que ha dejado de burbujear hidrógeno para reducir el poder oxidante sobre la matriz original. Después se lava bien con agua y se seca en estufa para finalmente protegerla de la forma habitual.

En la Calcografía Nacional de Madrid no se han investigado tratamientos para la eliminación de la corrosión en las planchas de zinc.

¹⁵⁵ **Antonio Zappala** "Problemi di Pulizia e Conservazione di Matrici da Stampa Calcografica. Perugia", en *2ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo estudio e la Conservazione delle opere d'arte*. Roma, Istituto Centrale per il Restauro, 1988, pp. III/15.7.

Hasta 1990 los tratamientos aplicados para la eliminación de la corrosión de las láminas de cobre, se usaba una amina secundaria (morfolina). La pieza se sumergía por periodos largos de tiempo, a veces más de 24 horas, al cabo de las cuales la superficie quedaba limpia pero completamente deslustrada. Por lo que como tratamiento final se pulía la superficie hasta el brillo especular. Este proceso se realizaba con fresas de pelusones de lana en torno de dentista y con pasta fina de pulir de joyero (roja o blanca). Después se eliminaban los restos de pasta que quedaban tanto en las tallas como en la superficie con un disolvente aromático y después de secas las piezas se protegían con Paraloid.

Este tratamiento era muy agresivo para las láminas, pues tanto en el tratamiento químico de eliminación de la corrosión como en el pulido final hay determinadas técnicas de grabado que incluso pueden llegar a desaparecer, como la punta seca o aguatinas muy sutiles. Después de haber observado lo anteriormente descrito, ese mismo año, la Calcografía se pone en contacto con el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y solicita su ayuda para realizar una investigación en este campo. La Dirección General de Investigación Científica y Técnica financia el proyecto en su totalidad (con la referencia PB-87-0444), titulado *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación* a cargo del doctor Eduardo Otero Soria y que finalizará cuatro años después. A continuación en el esquema (Il. 2.26) se desarrolla el proyecto.

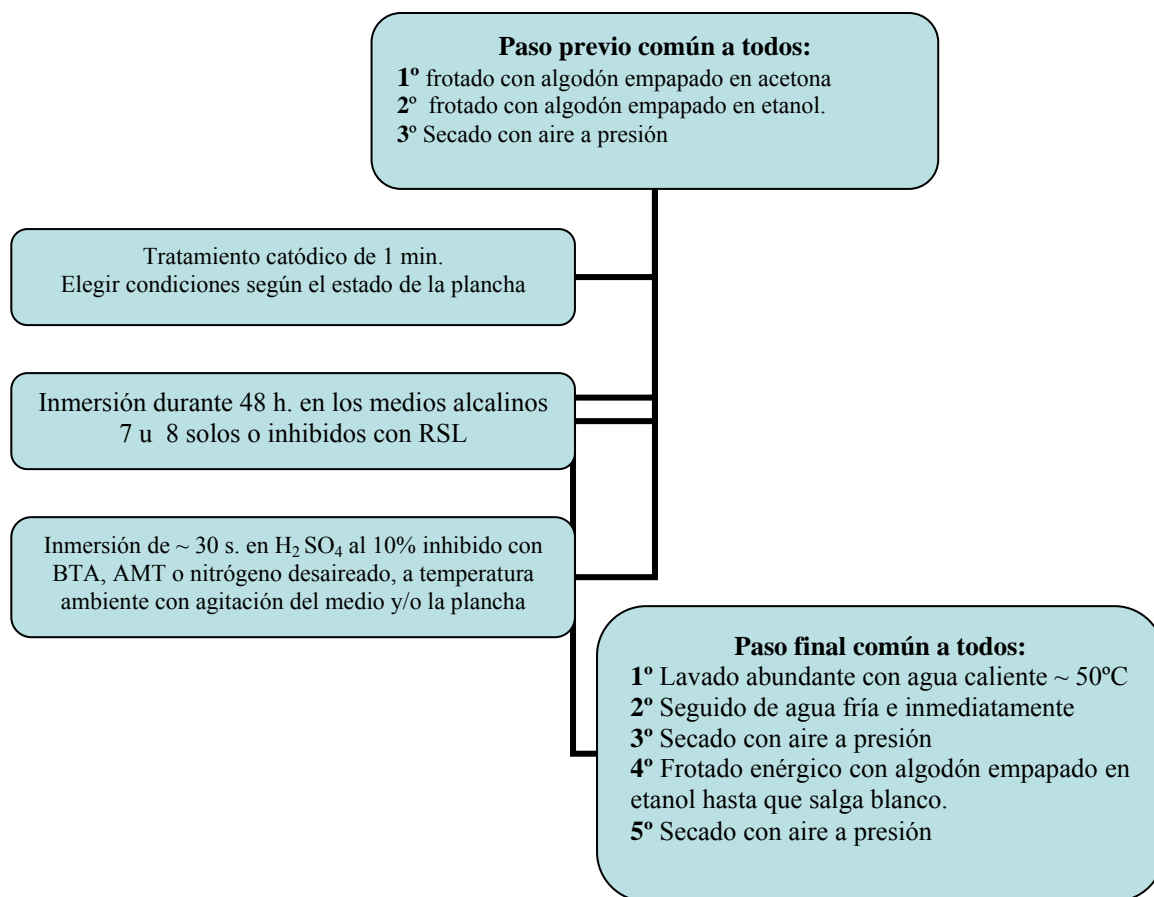


Il. 2.26. Esquema del proyecto a cargo del Doctor Eduardo Otero Soria *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación*

Dentro de los consejos finales (Il. 2.27) el Dr. Otero concluye que:

se han conseguido varios tratamientos capaces de eliminar las tintas de las tallas y mejorar sustancialmente el aspecto de las planchas calcográficas de cobre, con garantía total de no producir efecto perjudicial alguno sobre ellas

y son los siguientes:



II. 2.27. Secuencia final del Proyecto a cargo del Doctor Eduardo Otero Soria
Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Para la limpieza de tintas y eliminación de la corrosión de las láminas de cobre.

Los pasos de la secuencia final se aplicarán según las necesidades de la plancha, el primero solamente, el primero y el segundo, o los tres. Además se puede alterar el orden de los dos primeros o suprimir el primero y empezar directamente por el segundo.

Las soluciones alcalinas empleadas por la autora en la limpieza de láminas de cobre son la nº 7 en la restauración de las láminas de la Antigua Academia de San Carlos¹⁵⁶ en México y la nº 8 con láminas de la Academia de San Fernando:

Solución alcalina nº 7:

Tartrato de Sodio y Potasio	100 g
NaOH	20 g
Agua hasta	750 ml

A la solución así preparada se le añaden 250 ml de formaldehído (37/40% de riqueza)

¹⁵⁶ **Lage de la Rosa Marta**, *Restauración y Conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la antigua Academia de San Carlos*, tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales, México DF., Universidad Autónoma de México, Ministerio de Cultura España, 1996, p. 85

Solución alcalina nº 8:

Tartrato de Sodio y Potasio 100 g
NaOH 20 g
Agua hasta 800 ml

A la solución así preparada se le añaden 100g de glucosa D(+) antes del ensayo y se completa con agua hasta 1000 ml

El pH de estos medios hay que controlarlo periódicamente ya que por debajo de 9, cesa su poder reductor sobre el cobre. Se obtuvieron mejores resultados con el medio 8.

Todos estos sistemas de restauración son exclusivamente para láminas de cobre, no se investigó para ningún otro metal. Así pues no se eliminó la corrosión de las láminas de zinc ni de acero, aplicándose sólo tratamientos de eliminación de tintas y de conservación preventiva.

En el Museo de las Arts Gráficas de Barcelona llevan a cabo varias investigaciones para la eliminación de la corrosión de las planchas. En colaboración con la Universidad Politécnica de Cataluña y el Instituto Químico de Sarriá¹⁵⁷ han ensayado 16 soluciones para la eliminación de la corrosión en planchas de acero y 7 soluciones inhibidoras. Concluyen después de la inspección visual y de ensayos gravimétricos que el mejor método es una solución acuosa de ácido tioglicólico al 25% + 1 % de trietanolamina ajustando el pH a 7 con amoniaco. Complementado con un tratamiento de inhibición con una solución de trietanolamina al 1% en etanol.

En la tabla 2.XIV. se reúnen todos los tratamientos para la eliminación de la corrosión de las láminas en las diferentes instituciones.

Tabla 2.XIII. Tratamientos aplicados para la eliminación de la corrosión y estabilización en láminas de grabado calcográfico.

Institución	Fecha	Metal	Limpieza de la corrosión	Pasivación
Museo de Ciencias Naturales	1975	Cobre	5 g sulfato de hidracina en 150 ml. de agua destilada mezclado con 300 ml de solución amoniacal al 25%	Cromatización 1% dicromato de sodio

¹⁵⁷ **Prado, J. M.; Borrós, S.; Alonso, M.** “Limpieza y protección de la corrosión de planchas calcográficas de acero”, Ponencia presentada en el XII Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Alicante, 1998. Asociación de Congresos de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, p. 390

Institución	Fecha	Metal	Limpieza de la corrosión	Pasivación
Praga		Zinc	Ácido amidosulfónico del 1 – 5 %	<p>Cromatos solución 0,5 % de de dicromato de sodio</p> <p>Fosfatos 80 g de tetraborato de sodio, 4 g de nitrato de sodio y 8 g de ácido fosfórico (85%) en 1000 ml de agua destilada</p>
Calcografía Nacional Madrid	Hasta 1990	Cobre	Morfolina	Sin tratamiento
		Zinc		Sin tratamiento
	Hasta 2003	Cobre	Solución alcalina nº 8 y nº9	Soluciones inhibidoras
		Zinc	Sin tratamiento	Sin tratamiento
Museo d' Arts Gráficas Barcelona	1998	Cobre	Técnica de plasma en frío. Plasma de hidrógeno.	
		Zinc		
	1998	Acero	solución acuosa de ácido tioglicólico al 25% + 1 % de trietanolamina ajustando el pH a 7 con amoníaco	trietanolamina al 1% en etanol
Antigua Academia de San Carlos México DF.	1996	cobre	Solución alcalina nº 8	Es inhibidora
		Zinc Acero	Sin tratamiento	
Istituto Nazionale per la Grafica Roma	1988	Cobre	5 ml ácido sulfúrico en 1 l agua con 10 a 20 gr granalla de zinc	
	1990	Zinc	De 0.01N a 0.1N de EDTA en 100cm3 agua	

2.5.3. Protección de planchas para su conservación

Igual que en la limpieza de tintas, existen diferencias en cuanto a los tratamientos de conservación según los apliquen los propios grabadores o estampadores, o sean aplicados por restauradores en las Calcografías o museos.

En el taller de estampación de *Joan Barbará* en Barcelona, una vez finalizada la edición, limpian las tintas con aguarrás o bencina con unas gotas de aceite. Después frotan la superficie de las planchas dos veces con blanco de España, y protegen la superficie metálica de la corrosión con vaselina y un papel vegetal bien adherido a la superficie sin dejar burbujas de aire. Este papel se renueva cada año, repitiendo el proceso de limpieza.

Chamberlain¹⁵⁸ recomienda al término de la jornada limpiar bien la superficie de tinta, con un cepillo de cerdas rígidas y aguarrás. Basta una noche para que la tinta no se limpie bien así, entonces se diluye un poco de sosa cáustica en agua (se usa pura si la tinta es muy rebelde) y se frota con un trapo limpio y suave. Las tintas de mucho tiempo únicamente se pueden eliminar con sosa cáustica hirviendo o con decapante de pintura. Una vez limpia se procede a proteger la superficie con vaselina, grasa o barniz y envolverlas en papel parafinado para evitar la corrosión y oxidación.

Otras sustancias empleadas con el fin de proteger y conservar que se pueden encontrar sobre las matrices son el betún de Judea¹⁵⁹, el aceite de linaza¹⁶⁰, cera virgen o barnices de otros tipos.

En el campo de la conservación las instituciones que conservan la láminas de grabado han utilizado sustancias plásticas que actúan como un barniz impermeable que protege la plancha metálica del ambiente.

En el Museo Nacional de Ciencias Naturales de Praga protegen las matrices de zinc con una película hidrófuga de aceite de silicona. En Madrid en la Calcografía Nacional y en México en la Antigua Academia de San Carlos, la autora ha aplicado el Paraloid B72 en xileno a concentraciones variables (8-15%) dependiendo del destino de las láminas, exposición permanente, temporal o en el depósito o almacén. En Italia en la Calcografía de Roma también han empleado esta resina aplicada también por inmersión pero en una solución de percloroetileno. Una vez evaporado el disolvente, después de 24 horas, se calienta la plancha a 70°C para fundir parcialmente el Paraloid y así hacerlo más impermeable¹⁶¹.

¹⁵⁸ **W. Chamberlain**, *Manual de Aguafuerte y Grabado*, Madrid, Blume, 1988, p. 179

¹⁵⁹ Utilizado en la Calcografía de Roma, en la de Madrid, en el Museo municipal de Madrid y en la Antigua Academia de San Carlos de México DF.

¹⁶⁰ **Marta Lage de la Rosa**, *Restauración y Conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la antigua Academia de San Carlos*, tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales, México D.F., Universidad Autónoma de México, Ministerio de Cultura España, 1996.

¹⁶¹ **Antonio Zappala**, "Problemi di Pulizia e Conservazione di Matrici da Stampa Calcografica. Perugia", en 2ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo studio e la Conservazione delle opere d'arte. Roma, Istituto Centrale per il Restauro, 1988, pp. III/15.8.

En la tabla 2.XV se muestran los procedimientos de conservación empleados por los distintos talleres e instituciones.

Tabla 2.XIV. Productos de conservación empleados en talleres de estampación y Museos

Institución	año	Producto/Resina %	Disolvente	Envoltorio
Calcografía Nacional Madrid	Hasta 1990	Paraloid B72 ¹⁶² 8-15%	xileno	Tereftalato de polietileno termosellado ¹⁶³
	Desde 1991			Papel neutro
Taller de Estampación Joan Barará Barcelona	En 2003	Vaselina		Papel vegetal bien adherido a la superficie sin aire
Museo Nacional de Ciencias Naturales de Praga	En 1975	Lukooil MF o Lukooil 350 ¹⁶⁴ al 5%	Petróleo medicinal	Hojas de polietileno
Instituto Nationale per la gráfica Roma	En 1988	Paraloid B72	Percloroetileno	Vitrinas con atmósfera inerte de nitrógeno anhidro
	En 1990	Paraloid B 27		

Una vez protegidas las matrices se resguardan del medio ambiente para su perfecta conservación. En la Calcografía Nacional de Madrid se propuso¹⁶⁵ encapsular la plancha al vacío en láminas de tereftalato de polietileno y almacenarlas en cámara cerrada con una humedad relativa no superior al 40% controlada con un deshumidificador (Il. 2.27). La temperatura se mantendrá constante con la ayuda de un termostato. Hasta el año 1989 en la Calcografía se encapsulaban las planchas con tereftalato de polietileno termosellado (no al vacío), después en el año 1990 se envuelven con papel neutro. En el Depósito de láminas se instala el control de humedad relativa y temperatura en el año 1995.

¹⁶² Marca comercial de una resina acrílica, copolímero de etilo metacrilato

¹⁶³ **González Pérez, Carmen y Silvestre Mardomingo, Reyes;** “Proyecto de investigación de los principios y técnicas de conservación de las láminas de grabado calcográfico de los siglos XVIII y XIX” Ponencia presentada en el Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Tarragona, 1986, p. 226

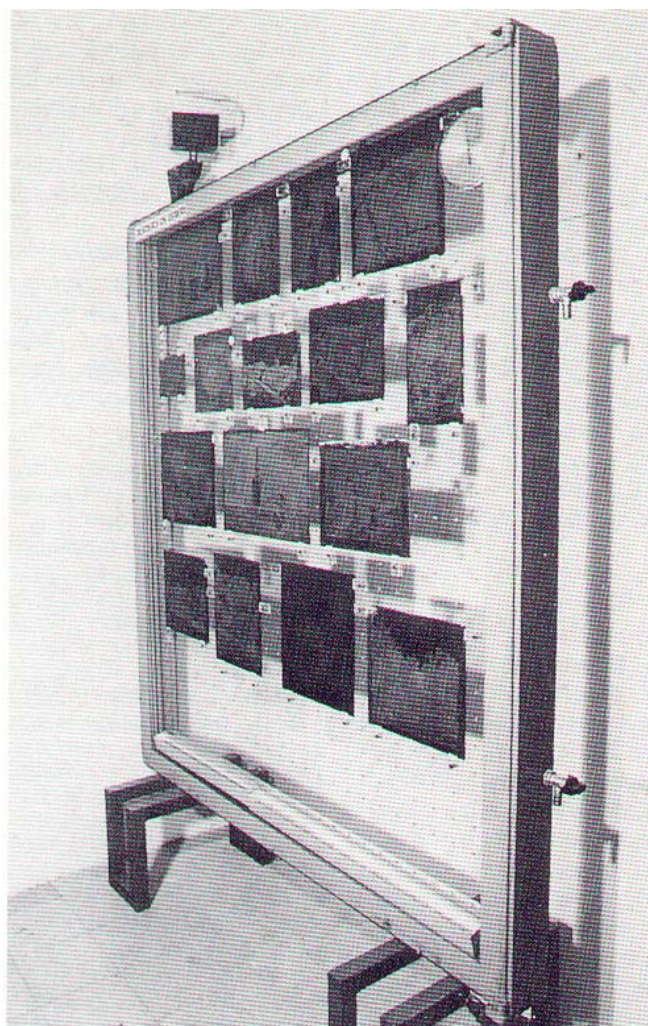
¹⁶⁴ Marca comercial de un aceite de silicona, referenciado por **Jiri Cejka**, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks”, Venice, ICOM Committee for Conservation, 4TH Triennial Meeting, 1975, p. 75/25/1-7

¹⁶⁵ **González Pérez, Carmen y Silvestre Mardomingo, Reyes;** opus cit. P. 226



II.2.28. Imágenes del depósito de láminas de la Calcografía Nacional, cámara acorazada de dos plantas con control de humedad y temperatura desde 1995.

En la Calcografía de Roma desde 1988 (Il. 2.29) las planchas una vez barnizadas se colocan en una urna vertical de plexiglás con atmósfera inerte de nitrógeno anhidro¹⁶⁶.



Il.2.29. Vitrina vertical con atmósfera inerte de nitrógeno anhidro donde se exhiben las planchas de Giorgio Morandi desde el año 1998.

2.6. Descripción de planchas

Selección de probetas de planchas de zinc para este estudio

En este caso se decide ensayar desde el principio con materiales originales sin valor en el mercado pero con grandes posibilidades de obtención de información de material real y muy cercano al que utilizan los grabadores del siglo XX. Proceden del ámbito de la Facultad de Bellas Artes de Madrid y de la Calcografía Nacional madrileña.

Se determinó elegir no menos de 10 planchas de zinc originales que pudieran ser representativas de todo lo expuesto con anterioridad. Teniendo en cuenta la dificultad de obtener originales que necesariamente serán sacrificados a lo largo de la investigación, se optó por utilizar planchas de la autora del trabajo, grabadas

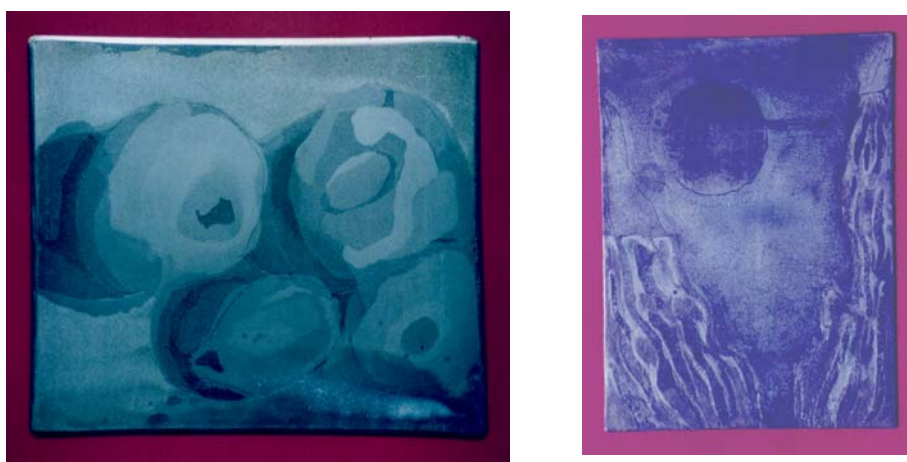
¹⁶⁶ Morandi *L'opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990, p. LXV.

durante los estudios de la licenciatura en Madrid (nº 1, 2, 3, 4) y la estancia en el taller de grabado e impresión por el sistema de densidad de tintas en la Antigua Academia de San Carlos de México (la denominada Lagarto en los ensayos con láser). Del taller de grabado calcográfico de la Facultad de Bellas Artes de Madrid (nº 5, 6, 7, 8 y 9). De la Calcografía Nacional, son dos planchas de Lorenzo Goñi, las más antiguas pero sin grabar (nº 11 y 12)

A continuación se muestran en las ilustraciones (2.30,31,32,33 y 34) las imágenes de las planchas antes de ser cortadas como probetas¹⁶⁷, faltan las correspondientes a los nº 11 y 12 porque no están grabadas.



II. 2.30. Fotografías correspondientes a las láminas nº 1 y 2 antes de ser cortadas las probetas para los ensayos



II. 2.31. Fotografías correspondientes a las láminas nº 3 y 4, antes de ser cortadas las probetas para los ensayos.

¹⁶⁷ Realizadas por Dr. Juan Antonio Martínez, profesor del Grupo de Arqueometalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.



II. 2.32. Fotografías correspondientes a las láminas nº 5 y 6, antes de ser cortadas las probetas para los ensayos.



II. 2.33. Fotografías correspondientes a las láminas nº 7 y 8, antes de ser cortadas las probetas para los ensayos



II. 2.34. Fotografía de la plancha nº 9 y de la denominada *lagarto*, empleada en los ensayos de limpieza.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

(...) el zinc, tan tierno y delicado, tan dócil ante los demás ácidos que se funden en uno, se comporta en cambio de modo bastante diferente cuando aparece en estado puro: entonces se resiste obstinadamente al ataque. Se podían sacar dos consecuencias filosóficas contradictorias entre sí: el elogio de la pureza, que protege el metal como una coraza y el elogio de la impureza que abre las puertas a las transformaciones o sea a la vida. (...)

Primo Levi,
El sistema periódico

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Introducción

En esta investigación es importante obtener datos técnicos que sean comparativos entre muestras de distinta procedencia y utilizaciones diversas, por lo que se han seleccionado planchas de zinc antiguas sin grabar y grabadas actuales.

Las planchas de zinc son obtenidas por conformación plástica en caliente y en frío mediante proceso de laminación. Su estructura cristalina hexagonal compacta, confiere al material mucha plasticidad en ciertas condiciones termomecánicas. Para obtener el espesor adecuado y un acabado de calidad superior la última operación mecánica sufrida por las planchas es la laminación en frío. Este último proceso de conformación plástica introduce acritud en el material, lo que infiere un aumento de dureza superficial, resistencia mecánica y pérdida moderada de la ductilidad. La fluencia superficial del material durante este último proceso, confiere a las superficies un aumento de la susceptibilidad a la corrosión en los más diversos ambientes corrosivos. Todo esto es necesario tenerlo en cuenta para regular el ataque químico durante el proceso de grabado, la limpieza, la conservación en ambientes corrosivos etc. La acritud superficial del zinc de las planchas hace que esta zona sea menos noble frente a la corrosión que el núcleo metálico. Esto, además de acelerar la corrosión en atmósferas oxidantes, se hace más patente en presencia de electrolitos depositados en superficie, sobre todo en ambientes húmedos. Cuanto más intensa haya sido la deformación plástica superficial en las operaciones de laminado, mayor velocidad de corrosión presenta el material para las mismas condiciones ambientales.

Esta intensidad en la deformación se ha observado, sometiendo a un recorrido idéntico a probetas de las diferentes planchas. La mayor o menor traza de recristalización –crecimiento de los granos metálicos de zinc nos ofrece la posibilidad de comparar las distintas acritudes superficiales de las diferentes planchas de zinc examinadas.

La obtención de datos mecánicos como el módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia, alargamiento, estricción y dureza ha permitido relacionar microestructura interna con características mecánicas. Y es este soporte microestructural y mecánico el que define el comportamiento de las planchas de zinc ante el propio grabado, limpieza y resistencia a la corrosión (deterioro).

Existe una relación clara entre la presencia de impurezas en el zinc y su resistencia a la corrosión. En todos los casos, la presencia de éstas nunca es beneficiosa para aumentar la resistencia a la corrosión. Resulta claro que en la actualidad, los sistemas de obtención y procesado del zinc son más avanzados tecnológicamente. Esto influye en el control de las impurezas y en el correcto procesado mecánico del zinc. También el acabado superficial, tan importante en el grabado, es de más calidad, con el avance de las tecnologías de laminado y acabado superficial en el tiempo.

Si importante es el análisis químico cuantitativo global de la aleación, también lo es el conocimiento de la composición química puntual, ya que la mayor o menor heterogeneidad química del material, puede suponer la existencia de pilas electroquímicas entre distintas zonas de la superficie de las planchas de zinc. Este hecho provoca corrosión localizada muy acentuada. Para comprobarlo se han realizado análisis locales mediante microsonda electrónica, con el fin de detectar concentraciones locales de impurezas. Estas concentraciones locales pueden estar en forma de inclusiones, microsegregaciones o fases intermedias.

De todos los estudios realizados el que mayor información aporta a primera vista es el estudio metalográfico de la superficie de la lámina, ya que indica la presencia de impurezas, tratamientos mecánicos, como el laminado, y térmicos si los hubiese.

3.2. Estado de conservación de las planchas en estado de recepción

Los criterios para evaluar el estado de conservación de las matrices pueden ser muy diversos; dependen de la naturaleza y finalidad del objeto y ciertamente adolecen de un cierto grado de subjetividad, pues el fin último de las planchas es la estampación y en la calidad de las estampas interviene decisivamente el estampador, quien con su experiencia profesionalidad y habilidad puede obtener estampas de diferente calidad de una misma lámina.

En el trabajo de conservación realizado recientemente con una colección de planchas de México¹⁵⁸, se considera la estampa como parte fundamental de la documentación gráfica de la pieza, siguiendo las siguientes directrices:

- Estampas de antes del proceso de restauración, que reflejan fielmente los daños o defectos que tiene el objeto.
- Estampas de después del proceso de restauración reflejan las posibles mejoras que se hubieran podido obtener.

Las estampaciones se hicieron controlando de forma precisa medios y materiales utilizados¹⁶⁹, tratando de evitar la subjetividad antes mencionada, en la medida de lo posible. Pero esta es una forma de registro que no se puede realizar con todas las colecciones.

El primer problema que aparece en la investigación de materiales que son considerados Patrimonio es la obtención de muestras sacrificables en diversos ensayos y estudios a los que son sometidas para la obtención de resultados fiables. Las muestras son imprescindibles, así como cuando se estudian materiales

¹⁵⁸ **Marta Lage de la Rosa**, Restauración y conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la Antigua Academia de San Carlos. Tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales-Grabado. Universidad Autónoma de México. 1996 México D.F. Ministerio de Cultura España.

¹⁶⁹ Se utilizó tinta negra Charbonell, Papel Guarro Super-Alfa de 250 g. en uno de los talleres de la División de Estudios de Postgrado de la Antigua Academia de San Carlos, y en la limpieza de las tintas procedentes de la estampación se utilizó como disolvente la Esencia de Trementina.

antiguos, son casi imposibles de conseguir, la ventaja que presenta este estudio es que a priori el zinc contemporáneo es más sencillo de obtener.

En los estudios realizados anteriormente con planchas de grabado calcográfico de cobre de los siglos XVIII y XIX se utilizaron probetas diseñadas específicamente para los ensayos. Pero hasta para diseñar fielmente esas probetas de sacrificio es preciso realizar ensayos destructivos para poder caracterizar correctamente el material y que realmente luego se puedan extrapolar los resultados con un máximo de garantías. Al final de la investigación también se requiere hacer ensayos y poner en práctica los resultados con material original, pues siempre hay un margen aunque sea pequeño de diferencia con las probetas diseñadas.

Las láminas utilizadas en este trabajo se describen en la Tabla 3.I. De la 1 a la 3 pertenecen a la autora de este trabajo, son ejercicios efectuados en la primera asignatura de grabado de la licenciatura. Las siguientes: 5, 6, 7, 8 y 9 proceden de la Universidad Complutense de Madrid de la facultad de Bellas Artes, de la clase de grabado calcográfico, y las n° 11 y 12 proceden de la calcografía Nacional y pertenecen a la donación del grabador Lorenzo Goñi, cedidas para esta investigación pues no estaban grabadas y son las más antiguas. La plancha Lagarto utilizada en los ensayos de limpieza procede de los estudios de maestría realizados por la autora en la Antigua Academia de san Carlos de la ciudad de México.

Tabla 3.I. Planchas de zinc seleccionadas y su estado de conservación.

Plancha N°	Título	Fecha Aprox.	Medidas (mm)	Espesor (mm)	Técnica de grabado	Estado de conservación
1	Coral	1992	200 X 150	1.60	Aguatinta	Restos de tinta sepia
2	Silla	1992	200 X 150	1.85	Punta Seca	Restos de tinta negra
3	Bodegón	1992	150 X 200	1.85	Aguafuerte y Aguatinta	Corrosión y restos de tinta negra
5	Vieja y niña	1980	160 X 115	1.90	Aguafuerte y Aguatinta	Restos de tinta, Sucia, sin brillo
6	Tauromaquia	1980	128 X 166	2.0	Punta Seca	Restos de tinta negra
7	Accidente	1990	142 X 238	2.0	Aguafuerte	Sucia con tinta
8	Abstracto	1980	125 X 164	1.9	Aguafuerte	Buen estado

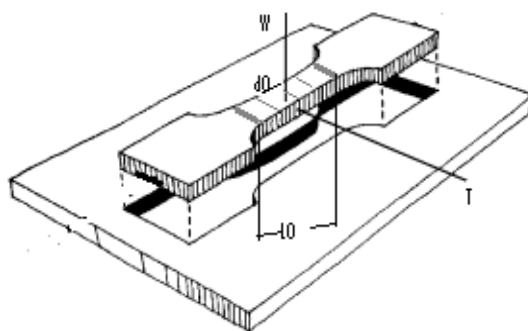
9	Pescaditos	1990	125 X 164	0.9	Punta Seca y Ruletas	Muy brillante
11	Goñi	1950- 60	157 X 200	1.65	Sin grabar	Sucia
12	Goñi	1950- 60	332 X 249	1.83	Sin grabar	Tinta azul superficial
S/n	Lagarto	1995	264 x 199	1.94	Aguafuerte, Aguatinta, Barniz Blando	Sucia con muchísima tinta azul

3.3. Corte de las planchas como probetas para el estudio

Las planchas en estado de recepción fueron maquetadas para obtener el mayor número de probetas de ensayo después de su corte.

Se emplearon distintos métodos de preparación de probetas como el serrado, cizalla, corte con disco de carburo, corte con disco de diamante etc. Los dos primeros dado el pequeño espesor de la muestra y su baja resistencia mecánica modifican la zona próxima al corte, con lo que los estudios posteriores se alteran. De los dos segundos se utilizó el disco de diamante ya que el espesor de corte es más fino y la carga aplicada se puede regular de manera que no se produzca deformación en la muestra. Además este sistema puede operar refrigerando la zona de corte con una dispersión de agua y aceite con lo que el zinc de la plancha no eleva su temperatura y no se producen fenómenos de recocido, recristalización etc.

La mecanización¹⁷⁰ más compleja fue la preparación de las 6 probetas necesarias por plancha para el ensayo de tracción. En la ilustración 3.1 se muestra el corte de las mismas de la plancha. Hay que tener en cuenta que de cada plancha se mecanizaron tres probetas en sentido transversal a la dirección de la laminación y tres en sentido longitudinal.



IL. 3.1. Corte longitudinal de las probetas de tracción de una plancha de zinc

¹⁷⁰ La mecanización de las mismas la llevó a cabo el taller Mecánico de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, según norma DIN 50-125.

3.4. Caracterización de materiales: planchas, corrosión y tintas

Estos ensayos son el requisito previo para la investigación de los sistemas de conservación de las planchas. Son novedosos pues no se han caracterizado nunca las planchas de grabado de zinc. Las tintas y la corrosión sí, aunque se han caracterizado nuevamente empleando las técnicas disponibles actualmente.

3.4.1 Estudio metalográfico de la plancha

El término metalografía comprende las técnicas empleadas para estudiar la composición y estructura interna de metales y aleaciones, y la relación existente entre ésta y las propiedades mecánicas y físicas del material¹⁷¹.

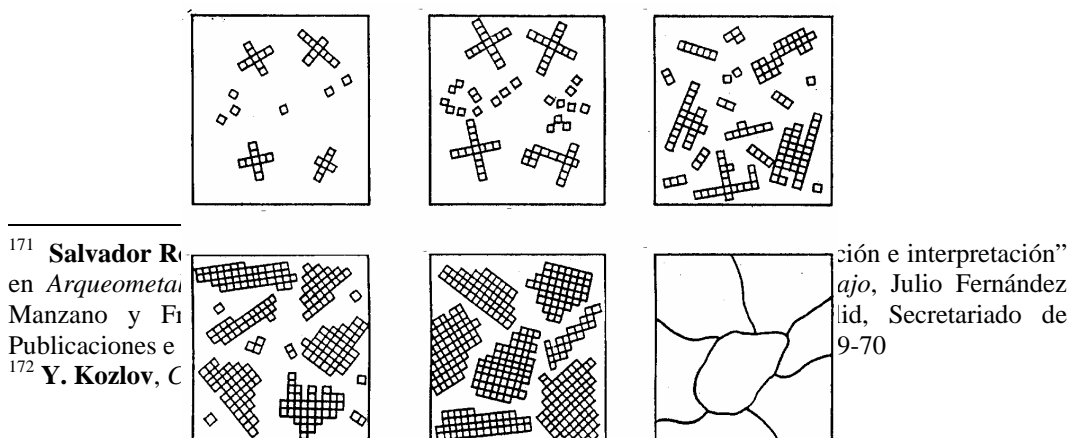
Esta definición aplicada al examen del zinc que se ha realizado incluye no sólo la observación estructural del zinc sino la realización simultánea de análisis químico semicuantitativo local (EDX) en el microscopio electrónico de barrido (MEB), difracción de rayos X y análisis químico cuantitativo en la microsonda, lo que permite conocer con detalle los rasgos fisicoquímicos de las planchas.

Con la metalografía se obtienen imágenes estrechamente relacionadas con la composición elemental y los tratamientos termomecánicos a que han sido sometidas las planchas que a su vez se relacionan con propiedades como la dureza, tenacidad y resistencia del zinc de las planchas de grabado.

- Introducción

El que una sustancia esté en estado gaseoso líquido o sólido depende de la movilidad que exista entre los átomos o moléculas que la forman. Así en los metales o en el zinc, la fuerza de unión de sus partículas es mucho mayor que en los líquidos o gases. Pero cómo se reordenan las partículas. Se comienza por zonas, como en el agua al solidificarse o congelarse, que empieza a hacerlo en algunos puntos, los núcleos de cristalización que al crecer dan lugar a granos o edificios cristalinos (IL 3.2)¹⁷²

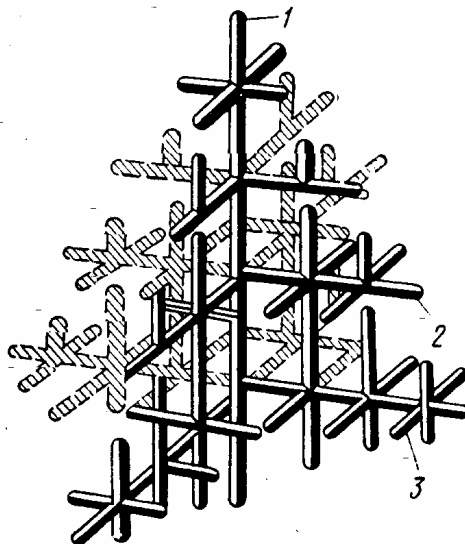
El núcleo de cristalización es la parte más pura del metal y en el exterior de los granos es donde se concentran las impurezas.



IL. 3.2. Metal fundido con núcleos de cristalización y crecimiento de granos.

El zinc en estado puro presenta una estructura cristalina hexagonal compacta, con un índice de empaquetamiento de 0.74. El índice de coordinación es 12 y el número total de átomos por celda es 6. Con estos datos se conforma la idea de un cristal muy compacto donde los átomos alcanzan un nivel muy bajo de energía. Es importante retener esta idea de sólido cristalino para comprender su formación microestructural al cambiar de estado y pasar de líquido a sólido en el proceso de enfriamiento.

La solidificación consiste en la formación de diminutos cristales (ilustración 3.3)¹⁷³ que van creciendo al perder temperatura y forman ramificaciones relacionadas con la simetría del cristal denominadas dendritas. El desarrollo de las dendritas prosigue con el enfriamiento siguiendo la dirección de los ejes llamados de primer orden (1), segundo (2) y así sucesivamente. Su crecimiento se ve interferido al chocar con otros cristales vecinos.



IL. 3.3. Desarrollo de las dendritas en "brazos".

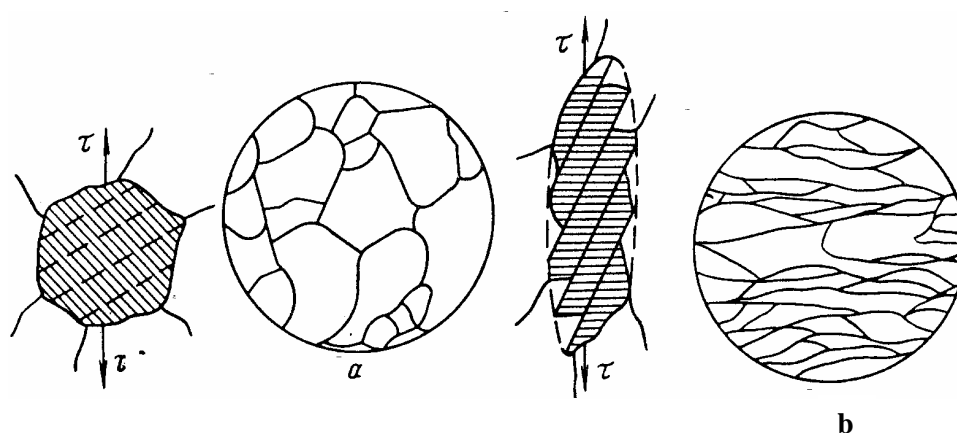
¹⁷³ **Ibíd.**, p. 15.

La solidificación se efectúa en dos fases. En la primera se genera un esqueleto cristalino básico con los contornos generales de los granos, con la cualidad de que cada uno de ellos tiene una composición uniforme, ya sea el zinc puro, aleado o con impurezas. En una segunda fase de solidificación los cristales crecerán en los espacios o intersticios que quedan libres siendo por tanto más pequeños y así sucesivamente hasta que el metal se solidifique completamente. Este proceso completo genera una estructura en bruto o de colada. Si se calienta el metal durante largo tiempo a una temperatura determinada recrystaliza, dando lugar a las denominadas estructuras de recocido.

- Obtención de planchas

El zinc como otros muchos metales se encuentra combinado en la naturaleza. Se parte de un mineral como la cincita (óxido de zinc) que tras la aplicación de energía eléctrica se reduce para la obtención del metal libre.

Antiguamente el conformado de planchas se realizaba efectuando un batido del metal con martillos. Esto provoca una deformación plástica en la en la microestructura metálica, comprimiéndose su masa y causando deslizamientos en el material a través de dislocaciones (Il. 3.4.)¹⁷⁴. El metal se endurece por deformación y almacena tensiones residuales que solo desaparecen mediante recocido. Si se realiza con un aporte de calor, es decir recociendo, el metal recrystaliza y se homogeneiza dando lugar a las estructuras de recocido.

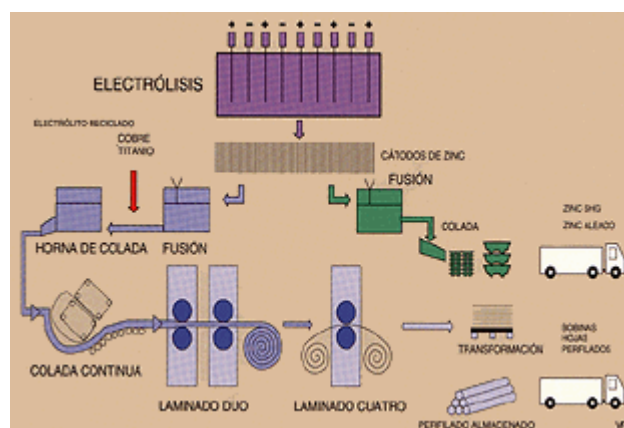


II. 3.4. Modificación de la forma de un grano por efecto de la laminación (a) granos antes de la deformación, (b) deslizamientos del material.

En la actualidad el proceso de laminación del zinc está completamente mecanizado como se puede ver en la ilustración 3.5¹⁷⁷.

¹⁷⁴ I. Lakhtine, *Metallographie et traitements thermiques des métaux*, Moscú, Ed. Mir-Moscú, 1971, p. 56

¹⁷⁷ www.2ing.puc.cl



II. 3.5. Proceso industrial de conformación del zinc.

Otra de las aportaciones del estudio metalográfico es la identificación de las inclusiones (óxidos, sulfuros, impurezas...) ya que aportan datos de interés. La presencia de óxidos si son planchas antiguas se puede deber a un cierto primitivismo tecnológico pero lo habitual es que sean productos generados por la corrosión debido a las condiciones de conservación. El estudio de las inclusiones requiere cautela antes de lanzar cualquier hipótesis.

- **Preparación del pulido metalográfico**

Como se explicó con anterioridad en este estudio, se ha podido disponer de suficientes muestras sacrificables. Se ha asumido que dicho sacrificio es recompensado por la obtención de datos analíticos representativos y extrapolables a otras planchas. Los procesos aplicados son los siguientes:

1. Corte de la muestra con disco de diamante
2. Embutición en resina metalográfica de naturaleza de poliéster
3. Desbastado inicial con papel metalográfico hasta una granulometría de 1000 o 1200.
4. Pulido con paños de gamuza con polvo de alúmina α (1mm) y β (0,5mm) y pasta de diamante del mismo tamaño en paño húmedo hasta que no haya rayas apreciables.
5. Ataque de la superficie con un reactivo químico para revelar la microestructura.
6. Lavado con agua desmineralizada
7. Secado con alcohol y chorro de aire
8. Observación en el microscopio

En la tabla 3.I. se presentan los ensayos realizados en las probetas de las matrices de grabado.

Tabla 3.I. Estudios realizados en planchas, corrosión y tintas en este trabajo de investigación.

	Estudio metalográfico	Ensayos mecánicos (destrutivos)	Análisis (no destrutivos)

Planchas	Microscopía óptica	Microscopía electrónica de barrido	Microsonda electrónica	Dureza	Tracción	Desgaste	ICP masas AES	Difracción de rayos X
Corrosión	Difracción de rayos X							
Tintas								

3.4.1.1 Microscopía óptica de reflexión, electrónica de barrido y microsonda electrónica

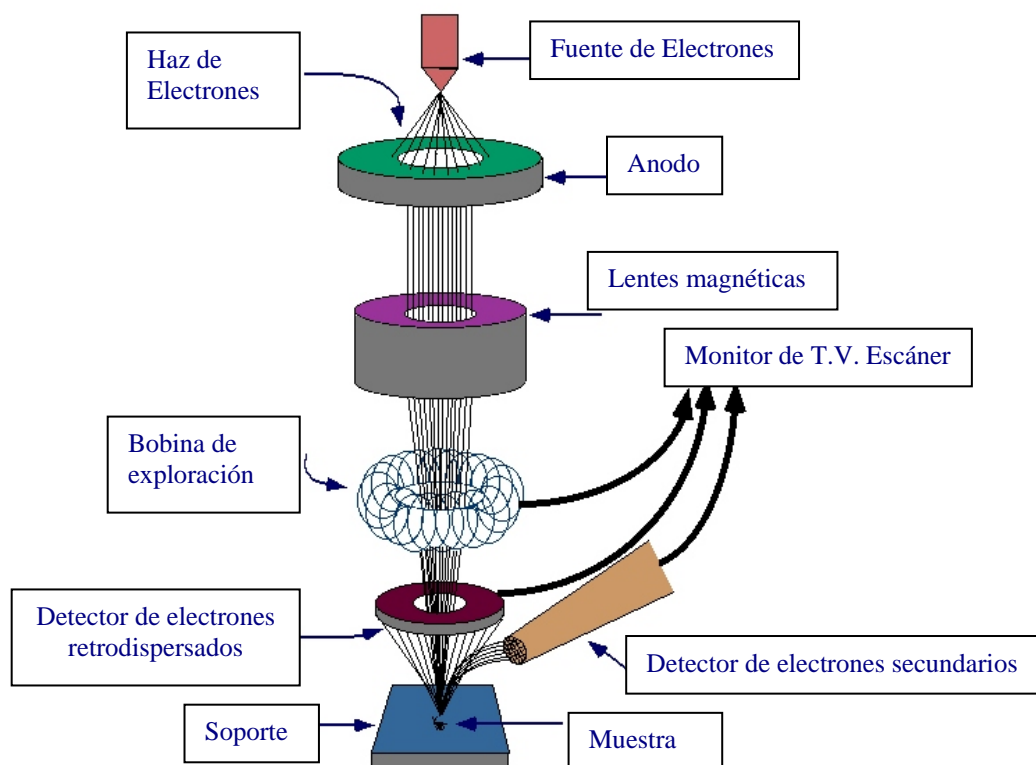
Tanto la microscopía óptica de reflexión, como la electrónica de barrido, son técnicas metalográficas que permiten observar la microestructura de una probeta convenientemente preparada a grandes aumentos. La microscopía óptica convencional permite obtener imágenes de las entalladuras, de los deterioros y de la superficie de las probetas.

Se muestran imágenes de microscopía óptica de láminas de grabado realizadas con las técnicas de punta seca, aguafuerte y aguainta, que son las que se muestran en el capítulo anterior (de la Il. 2.7. a la 2.15) e imágenes de láminas de Pablo Gargallo.

En las imágenes de punta seca se pueden comparar los estados de las láminas de Pablo Gargallo pudiéndose apreciar el desgaste producido por las sucesivas estampaciones. Con las otras técnicas se pueden observar las variaciones de la fisonomía de las líneas del grabado dependiendo de si la incisión se ha realizado de forma directa (punta seca o buril) o mediante mordidas sucesivas con ácidos (aguafuerte o aguainta). La ventaja que presenta la utilización de esta técnica sobre la electrónica es que la probeta al ser observada en color requiere un ataque químico menos severo. Las imágenes serán realizadas a 24, 50, 200 y 400 aumentos.

El microscopio electrónico de Barrido (MEB) se basa en la utilización de un haz de electrones en lugar de ondas luminosas, y por tanto en el empleo de una óptica electromagnética. Este microscopio suministra imágenes tridimensionales de la superficie de la muestra, con un grado elevado de definición. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido¹⁷⁵ (ver il. 3.6.).

¹⁷⁵ <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>



II. 3.6. Esquema de microscopio electrónico de barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB ó en inglés *Scanning Electron Microscope S.E.M.*) además está asociada con el análisis de Energías Dispersivas (EDS), que permite realizar un análisis semicuantitativo de los elementos químicos presentes en la muestra. La observación de las muestras se llevó a cabo en dos centros de las Universidades Complutense y Carlos III de Madrid.¹⁷⁶

Microsonda electrónica

La microsonda electrónica (ver II. 3.7.) es un método analítico instrumental esencialmente no destructivo, que permite determinar la composición química de una sustancia sólida, en áreas muy pequeñas (del orden de unas pocas micras), sin necesidad de alterar el estado original del material a analizar (molerlo y/o disolverlo). Puede efectuar los siguientes tipos de análisis: cualitativos, puntuales, lineales y de área. Permite determinar los elementos presentes en una fase, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, establecer relaciones de elementos entre sí, afinidad de un elemento por una o más fases, variaciones en el contenido de un elemento dentro de una misma fase, etc.

¹⁷⁶ El Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid, en el Microscopio electrónico de Barrido de 40 KV JEOL, JSM 6400, con una resolución de 35 Å y dotado con detector de electrones retrodispersados (BSE) y sistema de microanálisis (XEDS), permitiendo el estudio de cualquier superficie sólida y su composición química. Y el del departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid.

Los análisis cuantitativos y puntuales permiten establecer la concentración de los distintos elementos presentes en una fase y analizar sus variaciones en una y dos direcciones. Los tipos de muestras que pueden ser analizadas son aquellas que reúnan los siguientes requisitos: todo material natural o artificial que se encuentre en estado sólido, que sea factible de ser pulido y que no se descomponga bajo condiciones de vacío (10^{-3} Pa): minerales, metales, aceros, aleaciones, vidrios, cerámicas, polvos de fundición, etc.



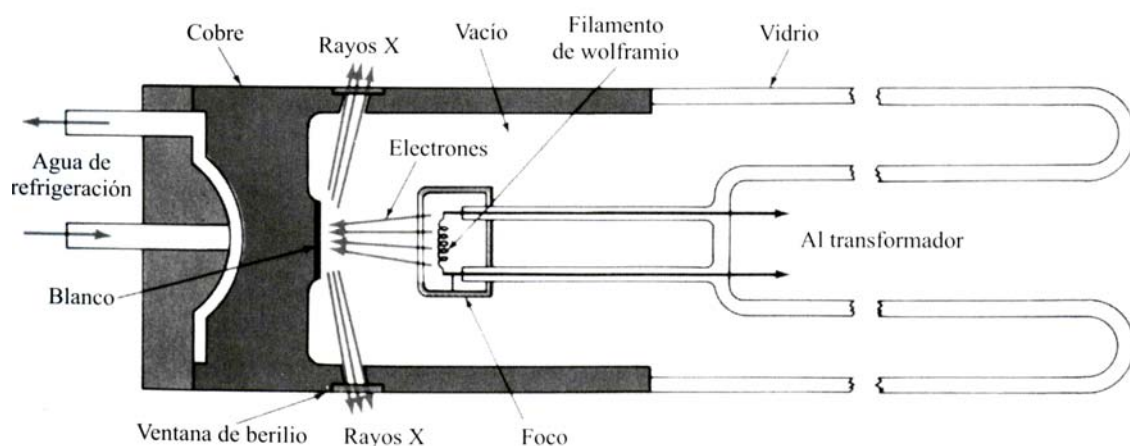
II. 3.7. Equipo de microsonda JEOL JXA 8600M superprobe

Preparación de las probetas para el análisis metalográfico

Se prepararon las muestras para su análisis mediante las diferentes técnicas de estudio. En primer lugar se cortaron longitudinal y transversalmente, embutiendo luego dichos cortes en resina de poliéster, con el fin de permitir una mejor manipulación de las probetas. El siguiente paso consistió en la preparación de la probeta para su observación metalográfica y posteriores análisis. La tarea de desbaste y pulido se realizó de manera cuidadosa. En el desbaste se emplearon papeles metalográficos al agua de diferentes grados todos ellos muy finos (200, 400, 600, 800, 1000) y en el pulido se utilizaron pastas de alúmina alfa y gamma en suspensión acuosa ligeramente amoniacal y pasta de diamante de 1, 2 y 3 μm . El ataque metalográfico de las piezas metálicas se realizó con Nital al 4% durante 15 segundos.

Para la observación mediante MEB y el análisis EDS, se metalizaron las probetas con oro y paladio, con el fin de hacerlas conductoras y obtener los mejores resultados en el análisis semicuantitativo y en la resolución del microscopio.

En la ilustración 3.8. se muestra un esquema del tubo de rayos X para el análisis EDS.



II. 3.8. Esquema del tubo de rayos X

La difracción de rayos X permite realizar análisis cualitativos y cristalográficos de cualquier sustancia cristalina, se ha aplicado a las láminas de grabado, a los productos de corrosión y a las tintas calcográficas.

3.4.1.2. Análisis de espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La técnica de adsorción atómica es un medio instrumental de análisis de elementos de forma cualitativa. Esta técnica permite la caracterización rápida y precisa de metales y aleaciones metálicas. Para nuestro trabajo es una técnica de vital importancia ya que permite realizar un análisis cuantitativo elemental para concentraciones mínimas de partículas en escalas de partes por millón (p.p.m.) o incluso partes por billón (p.p.b.), partiendo de pequeñas cantidades de muestra, que es una de las limitaciones de este trabajo.

Principio básico

Los electrones que componen las unidades constitutivas de cualquier sustancia, átomos, moléculas o iones se disponen en orbitales en torno al núcleo y cada uno de ellos tiene un nivel energético. Cuando se suministra una determinada cantidad de energía, que puede ser térmica o electromagnética, los electrones saltan de forma temporal a orbitales con energía más elevada. Cuando vuelven a su nivel inicial emiten una radiación electromagnética cuya energía se corresponde con la diferencia energética entre el nivel de partida y el de llegada. La longitud de onda de esta radiación (λ) depende del salto energético que se ha producido ($E_2 - E_1$) y se expresa a través de la siguiente ley:

$$E_2 - E_1 = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

El conjunto de radiaciones emitidas conforma el llamado espectro de emisión, el cual, si se mantienen las condiciones constantes durante el ensayo, solo depende de la naturaleza de la sustancia excitada.

3.4.2. Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos se realizaron para caracterizar la capacidad del zinc a resistir la acción de los esfuerzos externos. Para ello se analizaron sus propiedades mecánicas: resistencia, elasticidad, ductilidad, resiliencia, dureza y resistencia a la fatiga¹⁷⁷.

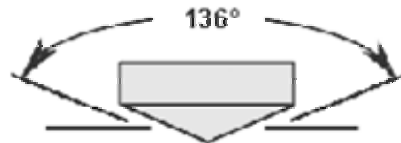
3.4.2.1. Ensayo de dureza (H)

El ensayo típico de dureza mide la resistencia a la penetración en la superficie de un material. La dureza implica una resistencia a la transformación. Para los metales es una medida de su resistencia a la deformación permanente(plástica) en su superficie, al aplicarle un esfuerzo. Esta cualidad es utilizada por los artistas en los procedimientos de grabado.

Este ensayo permite tener una idea aproximada de la resistencia del a la deformación sufrida después del proceso de grabado y estampación.

El *Método Vickers* utiliza un durómetro con penetrador de diamante en forma de pirámide cuadrangular de 136° entre las caras (IL 3.9).

IL. 3.9. penetrador piramidal
empleado en el ensayo de
dureza Vickers



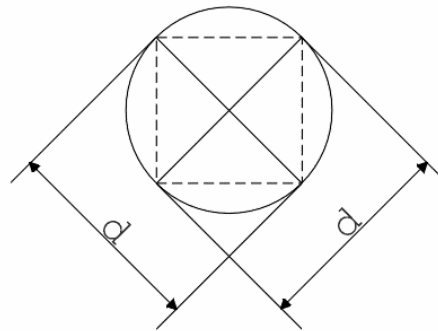
Para obtener la dureza Vickers se aplica la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{P}{E^2} \times 1.854$$

Siendo HV la dureza *Vickers*, P la carga aplicada en kg., d_1 y d_2 las diagonales de la huella y $E = \frac{d_1 + d_2}{2}$

¹⁷⁷ Yu. Kozlov. *Ciencia de los materiales*, URSS, MIR Moscú, 1986, p. 20

La determinación de d_1 y d_2 (II 3.10) se realiza mediante microscopía óptica. Existe un microscopio adaptado especialmente para la medida de las diagonales.



IL.3.10. Esquema de las diagonales y la carga aplicadas en el ensayo de dureza *Vickers*

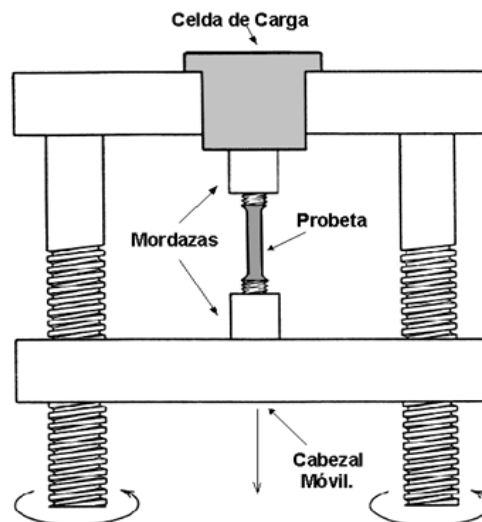
El aumento en la profundidad de la penetración (h), tiene como consecuencia el aumento de los valores de d_1 y d_2 . Esto tiene como consecuencia una variación en el valor de la dureza (H) obtenido.

3.4.2.2. Ensayo de tracción

Para conocer las cargas que pueden soportar los materiales, se efectúan ensayos para medir su comportamiento en distintas situaciones. El ensayo destructivo más importante es el ensayo de tracción. Este consiste en situar una probeta entre dos mordazas, una fija y otra móvil (o las dos móviles) de una máquina de ensayo. Se procede a medir la carga mientras se desplaza la mordaza móvil, ver esquema en la ilustración 3.11.

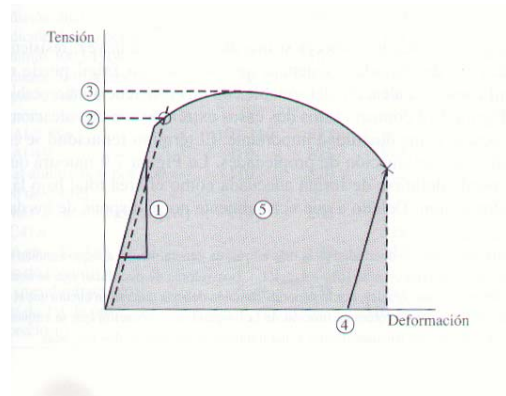
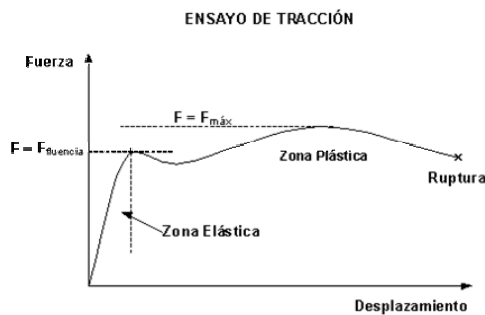
De cada una de las láminas de zinc, una muestra o probeta normalizada, se somete durante un intervalo corto de tiempo y a velocidad constante a una carga hasta que ésta alcanza su fractura.

La máquina de ensayo aplica la deformación desplazando el cabezal móvil a una velocidad baja y constante. La celda de carga conectada a la mordaza fija manda una señal eléctrica que representa la carga aplicada, las máquinas poseen un plotter que grafica en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga leída. Es decir la carga aplicada a la muestra se registra a un mismo tiempo que la deformación producida.



II. 3.11. Esquema de la maquina para el ensayo de tracción

Con los datos registrados se construye la gráfica fuerza-desplazamiento (Il. 3.12). A partir de la cual se obtiene la gráfica tensión-deformación (Il. 3.13). Para ello solo hay que tener en cuenta el área de la probeta y la longitud inicial de la misma. Esta gráfica permite el cálculo del modulo de elasticidad (1), límite elástico (2), resistencia a la tracción (3), ductilidad (4) y tenacidad (5) de la probeta ensayada. Los parámetros obtenidos son independientes del tamaño de la probeta ensayada. Sólo depende de su naturaleza.



Il. 3.12.- 3.13. Gráficas fuerza-desplazamiento y tensión-deformación del ensayo de tracción.

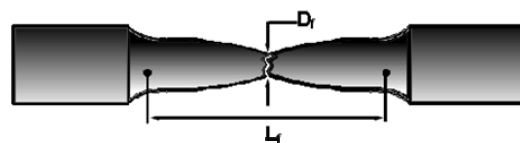
Al comienzo en la primera parte del ensayo de tracción, el zinc se deforma de manera elástica, esto es, si se elimina la carga la probeta volverá a su longitud inicial. Existe una relación lineal entre la tensión y la deformación en la zona elástica del diagrama tensión-deformación. Esta relación corresponde a la ley de Hooke:

$$\sigma \text{ (esfuerzo)} = E \text{ (modulo de elasticidad o módulo de Young)} \cdot \epsilon \text{ (deformación)}$$

La probeta se fabricó según las dimensiones determinadas por la norma y con las medidas iniciales¹⁷⁸

Analizando las probetas después de rotas (Il 3.14), es posible medir dos parámetros: El alargamiento final L_f y el diámetro final D_f , que nos dará el área final A_f .

Il. 3.14. Esquema de probeta rota y medidas finales requeridas para el ensayo de tracción.

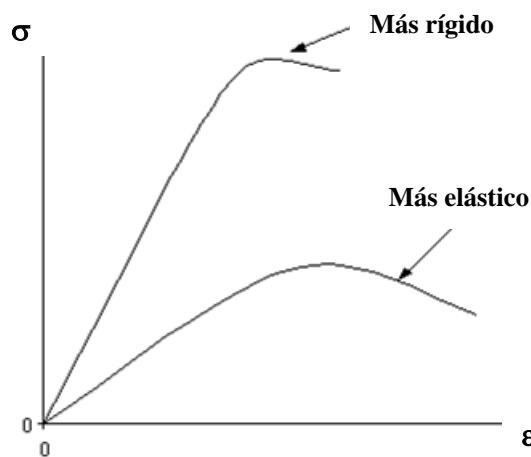


¹⁷⁸ bajo norma ASTM-A370

Estos parámetros se expresan como porcentaje de reducción de área $\%R_A$ y porcentaje de alargamiento entre marcas $\%D_L$:

$$\%R_A = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% \qquad \%D_L = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100\%$$

La *fragilidad* se define como la ausencia de la ductilidad. Un material poco dúctil es frágil. La Il. 3.15 permite visualizar estos dos conceptos gráficamente. La pendiente de la zona lineal indica la elasticidad del material, y la deformación total que admite, indica la ductilidad.



IL. 3.15. Gráfica de la curva de material dúctil y frágil.

El área bajo la curva tensión-deformación (σ versus ϵ) representa la energía disipada durante el ensayo, es decir la cantidad de energía que la probeta pudo resistir. A mayor energía, el material es más *tenaz*.

3.4.2.3. Ensayo de desgaste

Debido al proceso de estampación a que son sometidas las planchas, sufren una forma de degradación física de los materiales, que es el desgaste. Este tiene lugar por el movimiento relativo entre dos superficies, como consecuencia de una acción mecánica entre ellas y consiste en la pérdida de material de las caras¹⁷⁹, modificación de la estructura y propiedades de la plancha. Por ello, a medida que se edita una matriz, los estampadores definen su estado como “apta”, si está en buenas condiciones, “cansada” si las estampas no reproducen fielmente el grabado

¹⁷⁹ James F. Sackelford. *Introduction to materials science for engineers*, 1988, p. 677

inicial, o “agotada” cuando ya no está en condiciones para la estampación. La tribología es la ciencia que estudia la interacción entre superficies en movimiento relativo y los fenómenos relacionados con ella que pueden ser la fricción y el desgaste entre otros.

Para tratar de cuantificar y medir este deterioro físico que presentan las láminas se ha realizado este estudio.

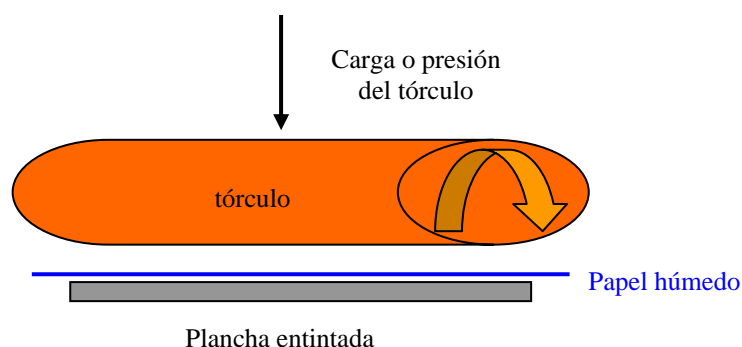
Para estudiar el desgaste es necesario conocer la topografía y la naturaleza físico-química de las superficies. El grado de deformación superficial y subsuperficial de los sólidos es un aspecto muy importante en el mecanismo de fricción y desgaste.

La fricción y el comportamiento a desgaste de sólidos en contacto deslizante dependen de numerosos factores como son: condiciones de operación, superficies en contacto (rugosidad), medio ambiente, par tribológico etc.

Para definir el comportamiento tribológico del zinc base de las planchas de grabado es necesario tener en cuenta los siguientes parámetros:

3.4.2.3.1 Par tribológico y condiciones

En la ilustración 3.16 se puede observar el par tribológico de las planchas de grabado durante su estampación. Está formado por un par de rozamiento (plancha-tórculo), sustancias intermedias (fieltros, tinta y papel húmedo) que pueden reducir el efecto del rozamiento o aumentarlo si son partículas desgastadas, y las condiciones ambientales en las que hay que tener en cuenta temperatura, humedad y atmósfera.



II. 3.16. Elementos en un Sistema tribológico en planchas de grabado

3.4.2.3.2 Coefficiente de fricción

La fricción es la resistencia al movimiento que existe cuando un sólido (plancha) se mueve tangencialmente con respecto a la superficie de otro sólido (cilindro del tórculo) con el que está en contacto¹⁸⁰, durante la estampación.

¹⁸⁰ **J.A. Greenwood and J. B. P. Williamson.** “Contact of nominally flat rough surfaces”, London, Royal Society London A295 (1996) 300-319.

Las causas de la fricción son:

- Deformación de las superficies en contacto
- Interacción entre las superficies
- Adhesión plástica
- Interacción con partículas libres de rodadura o deslizamiento de las superficies en contacto.

El coeficiente de fricción es un cociente adimensional y se calcula con las medidas experimentales de las fuerzas de fricción y normal, monitorizadas por un programa de ordenador.

3.4.2.3.3 Desgaste

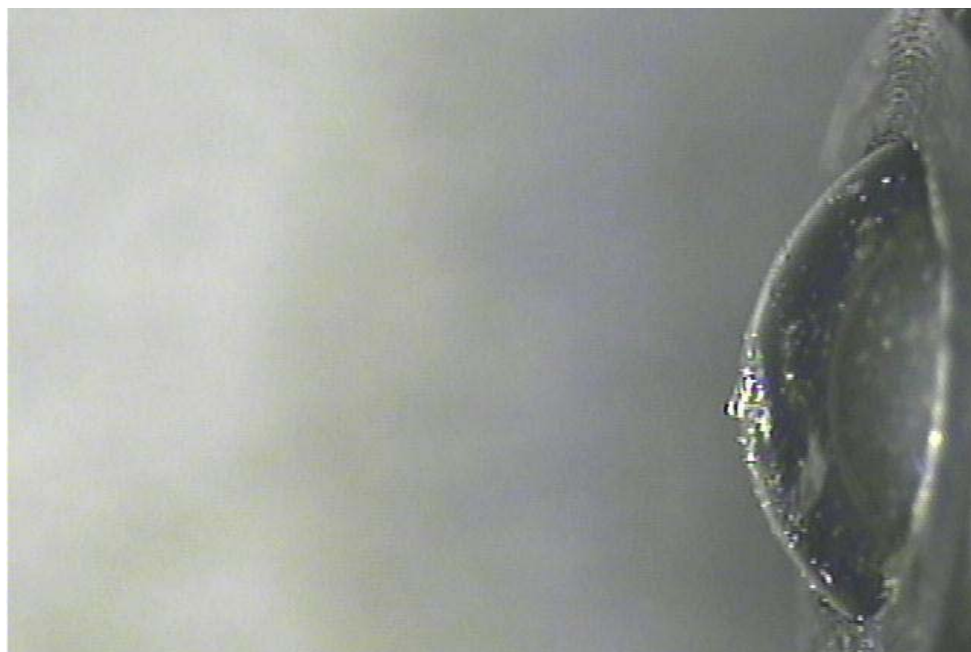
El desgaste se define como la pérdida de material de la superficie de un sólido (plancha) como resultado de una acción mecánica (estampación). La cantidad de material perdido en el proceso de desgaste durante la impresión, es muy pequeña y difícil de detectar. Es un proceso lento, continuo y muy estable.

Hay seis tipos principales de mecanismos de desgaste: desgaste adhesivo, abrasivo, corrosivo, por fatiga superficial, por impacto, por arco eléctrico inducido y combinaciones de varios de los anteriores.

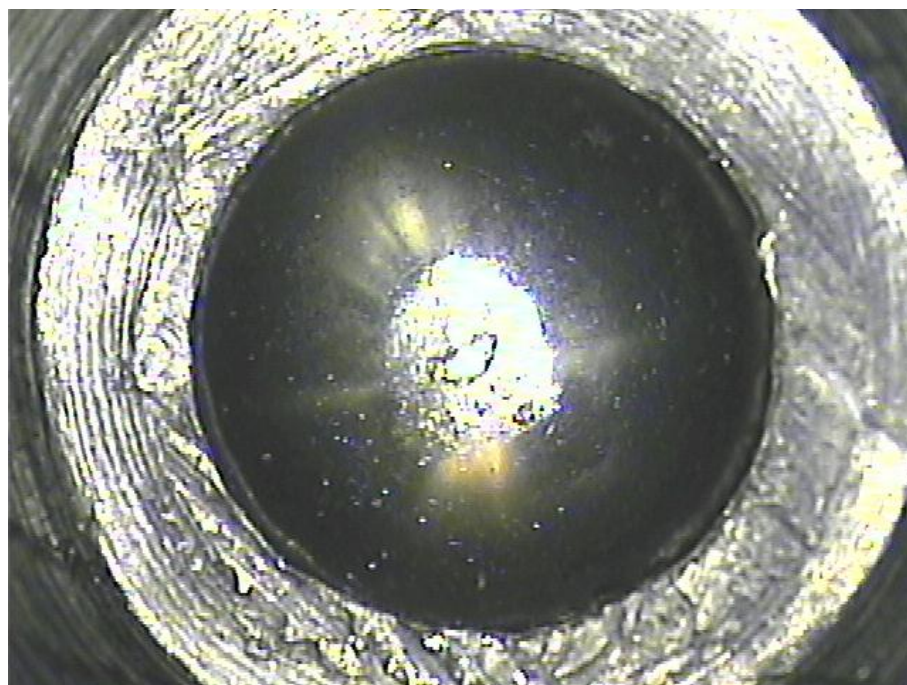
Los cuatro primeros son los procesos fundamentales. Es complejo determinar la causa principal o combinación de ellas en el desgaste y hay que tener en cuenta las propiedades de los materiales en contacto: dureza, ductilidad, estructura cristalina, homogeneidad, tenacidad... (ver capítulos anteriores) y las entradas al sistema: tipo de carga, velocidad de desplazamiento, preparación superficial, etc.

El desgaste adhesivo se produce cuando entre los dos cuerpos que deslizan aparecen fragmentos desprendidos de una de las dos superficies, adhiriéndose a la otra. Esta unión se produce por las fuerzas adhesivas que aparecen cuando entran en contacto los átomos de los cuerpos que se desplazan.

Es muy difícil observar el proceso de adhesión en la estampación pues está el papel en medio de los dos metales. En cambio, sí se observa en el ensayo tribológico con la muestra de la plancha de zinc número 11 en las Ilustraciones 3.17 y su detalle 3.18; se ve con claridad que en la bola de acero hay parte del zinc de la plancha adherido a ella.



II. 3.17. Vista de perfil de la bola con restos de zinc de la plancha 11 adheridos a la superficie a X 50.



II. 3.18. Vista frontal de la bola con restos de zinc de la plancha 11 adheridos a la superficie a X 50.

La adhesión entre pares de metales es muy fuerte y se produce transferencia de material del metal más blando al más duro (zinc-acero). Esto puede producir un coeficiente de desgaste distinto al previsto pues la pequeña acumulación de zinc en la bola de acero hace que no se produzca contacto continuo.

Fenómenos que influyen en la adhesión:

La estructura

Se ha demostrado experimentalmente¹⁸¹ que los metales con estructura hexagonal, (recordemos que el zinc tiene estructura hexagonal compacta), presentan menor adhesión que otras estructuras cristalinas. Esto se debe a que esta estructura es menos dúctil al tener menos sistemas de deslizamiento que otro tipo de estructuras por lo que se forman distintos grados de deformación plástica entre las rugosidades de ambos materiales. Los materiales dúctiles producen más partículas de desgaste adhesivo que los materiales frágiles, que se rompen sin apenas deformación.

La dureza

Al aumentar la dureza y con ello el módulo elástico y la energía superficial del metal, disminuye la adhesión.

Facilidad de reacción química

También influye en la adhesión la facilidad con la que el metal reacciona químicamente. Los metales activos como el aluminio y el zinc muestran mayores adhesiones que los metales más inertes, como el cobre.

Pureza de los materiales

La existencia de capas contaminantes como la oxidación y las impurezas o aleaciones contribuyen a la reducción del desgaste adhesivo, pues modifican las propiedades superficiales del metal. Así tenemos que las aleaciones y materiales compuestos presentan, en general, una mayor resistencia al desgaste adhesivo que los materiales puros.

Tipos de ensayos

La forma más común de estudiar el desgaste consiste en examinar los materiales antes y después del deslizamiento, y se requieren técnicas de pesada, medición de espesor y la observación óptica de las superficies.

¹⁸¹ **T. Kayaba and K. Rato.** “The analysis of adhesive mechanism by successive observations of the wear process in SEM” en *On wear of materials*, Dearborn, Michigan, 1979 p. 16-18, editors: K.C. Ludema, W.A. Glaeser y S.K. Rhee, American Society of mechanical engineers, New York p. 45-56

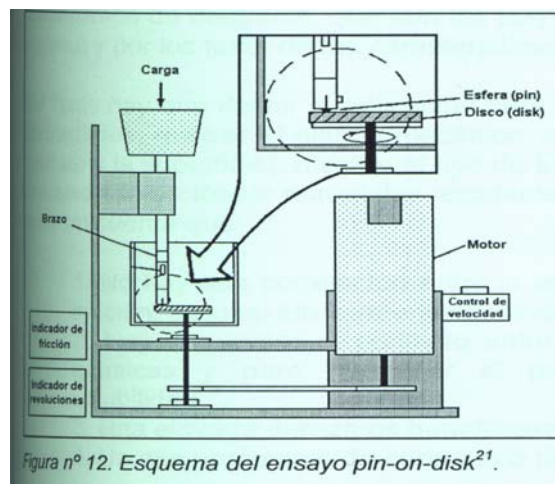
El ensayo de desgaste denominado “*pin on disk*”¹⁸² es el que se realiza normalmente. Consiste en un *pin* o bola de acero (ver ilustraciones 3. 19 y 3.20) está en contacto sobre un disco bajo una determinada carga, aplicando una cierta velocidad de giro durante una distancia determinada, produciéndose desgaste. En este ensayo se pueden controlar la velocidad, la distancia de deslizamiento y la geometría de contacto¹⁸³.

La Il 3.19 muestra el equipo utilizado, completamente automatizado, consiste en un dispositivo *pin-on-disk* en el que un brazo terminado en una bola hace una presión controlada sobre una probeta plana que gira con un radio y unas revoluciones también controladas, (ver el esquema que se muestra en la ilustración 3.20.) Una célula de carga electrónica mide continuamente la fuerza de fricción correspondiente, que es monitorizada en la pantalla de un ordenador. Del estudio de la evolución de esta fuerza de fricción, y de los surcos correspondientes a cada prueba, se deducen las propiedades "tribológicas" de la superficie.



II. 3.19. Tribómetro *pin on disk*

II. 3.20. Esquema del ensayo *pin on disk*.



¹⁸² bajo norma *Standard Test method for wear testing with a pin on disk apparatus*. ASTM G99-95 febrero 1995

¹⁸³ M^a Natividad Antón Iglesias. *Obtención de nuevos materiales cerámicos y compuestos basados en el clinker potland: estudio de sinterabilidad, propiedades mecánicas y tribológicas*, Tesis doctoral, Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, 1998, p. 136

3.4.2.4. Fractografía

La intensa deformación superficial sufrida por las planchas de zinc en su etapa de laminación en frío no ha permitido realizar una metalografía convencional en superficie pulida y atacada convencionalmente. La destrucción de los cristales de zinc no permite un estudio claro y eficaz. Para solventar ese problema se ha tratado de deducir la microestructura primaria mediante estructuras derivadas de las recrystalizadas en las mismas condiciones térmicas y de tiempo de tratamiento. Aunque no es fácil deducir la estructura primaria a través de estructuras recrystalizadas.

Aún después del proceso de recrystalización, la técnica metalográfica de superficie pulida, aporta una información poco visible y de calidad más que dudosa. Este hecho obligó a observar superficies de fractura. La gran ductilidad del zinc recocido hizo preciso recurrir a su fragilización por inmersión en nitrógeno líquido. La fractura frágil de la plancha ha dibujado perfectamente los límites de grano y maclas. Esto permite hablar de tamaño y efecto del proceso de recrystalización, lo que de forma indirecta, pero muy clara y eficaz, habla de la energía mecánica de deformación plástica acumulada, durante el proceso de laminación de la plancha de zinc. La recrystalización, depende de la temperatura de tratamiento térmico y de la energía mecánica acumulada. De su estudio se infiere microestructura y propiedades mecánicas iniciales.

La observación de las superficies de fractura se ha realizado sin ataque químico que pudiera disimular la microestructura real. El resultado es óptimo a la hora de la observación y la obtención de la información metalográfica en la dirección deseada: tamaño y forma de los granos, tamaño y cantidad de maclas etc.

3.4.3. Caracterización de tintas calcográficas

Se eligieron primero dos series de muestras de tinta calcográfica comercial de fabricación nacional y francesa, de la marca *FICIS* y *Lefranc Bourgeois*, por ser muy empleadas en los talleres de estampación españoles en una buena parte del siglo XX¹⁸⁴, hasta el cierre de la fábrica española alrededor de los años ochenta, por lo que los restos de tinta de muchas planchas de grabado de zinc bien pudieran ser los mismos. La Calcografía Nacional facilitó las muestras de tinta: una negra (*Lefranc Bourgeois encre spéciale pour tirage des eaux-fortes ref. 762 noir france*) y una sepia (*Ficis, Fábrica española de colores y tintas para las artes gráficas S. A., Camino de la vereda, s/n, Barcelona, 20, Bistre claro*) de dos latas que conservaban intactas desde los años cincuenta, con lo que además se pretende estudiar el proceso de envejecimiento de la misma y compararlo con el de los restos de tinta que presentan algunas planchas en sus tallas.

Para que el ensayo sea representativo posteriormente se eligieron diez muestras más de tintas y lacas, que se utilizan como aditivos de las tintas en los talleres de estampación. Las tintas se seleccionaron basándose en el grado de dificultad que

¹⁸⁴ Carmen Corral, regente de los talleres de la Calcografía Nacional, en comunicación escrita, menciona “las utilicé de los años 75 al 79, y que cuando entré al taller de Andivero en el 73, las utilizaba, y cuando estuve por los 70 en Artes y Oficios, también”.

entraña su limpieza. Todas las muestras las facilitó el taller de estampación de la Calcografía Nacional. Y en la tabla 3.II se indican todas las tintas ensayadas en este trabajo.

Tabla 3.II. Relación de tintas ensayadas en este trabajo

Muestra nº	color	referencia	marca
0	noir france	762	Lefranc Bourgeois
1	azul prisma	serie formularios	Ficis
2	blanco		Vanson
3	blanco	titanio	Charbonel
4	blanco	R. S.	Charbonel
5	laca transparente		Charbonel
6	laca transparente		Sun Chemical
7	azul Cobalto		Charbonel
8	negro	F66	Charbonel
9	negro	N No Secado	Sun Chemical
10	bistre claro		Ficis

Antes de la realización de los difractogramas, las nueve tintas y las dos lacas se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado en la estufa de desecación a 80°C durante tres días. A continuación las muestras se molieron hasta reducirlas a polvo como paso previo a la realización del ensayo.

3.4.4. Caracterización de los productos de corrosión: Ensayos

Corrosión atmosférica del zinc¹⁸⁵

Más de 2000 especies químicas se han identificado como componentes de la atmósfera. De ellas sólo un pequeño número han sido identificadas como sustancias que pueden producir la corrosión en zinc:

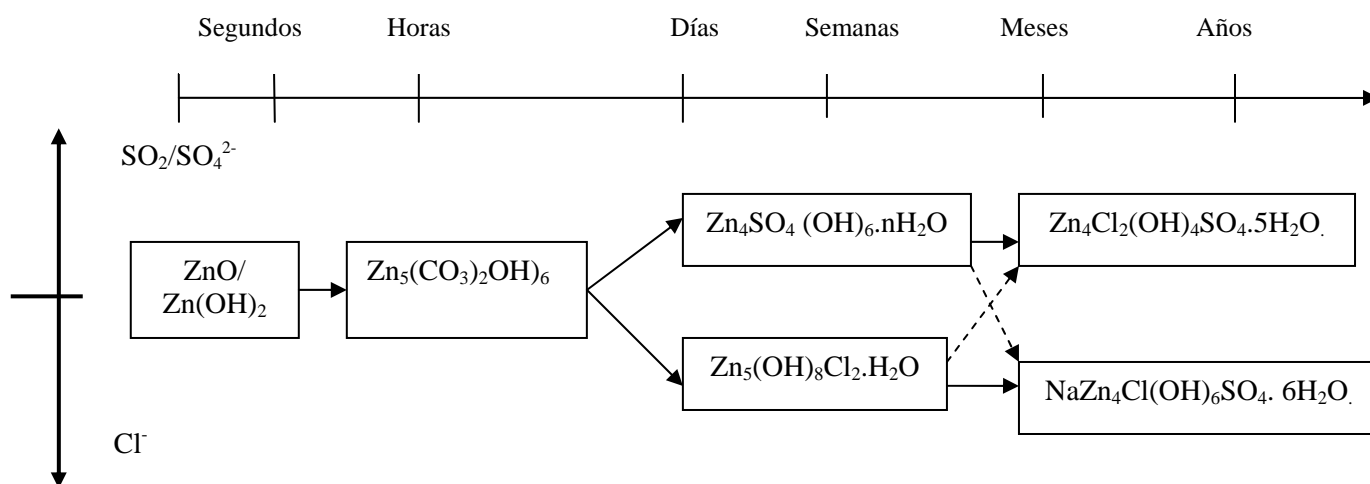
Dióxido de azufre SO₂
 Dióxido de nitrógeno NO₂
 Dióxido de carbono CO₂
 Ácidos orgánicos
 Ozono O₃
 Cloruro de hidrógeno HCl
 Cloruro de Sodio NaCl
 Sulfato de amonio (NH₄) SO₄

En un amplio número de ciudades industriales de Canadá, Japón o Europa se ha producido una importante reducción de las emisiones de SO₂ desde 1980 mientras

¹⁸⁵ Inger Odnevall Wallinder and Christofer Leygraf, “Atmospheric corrosion, runoff and environmental effects of zinc based materials”, Royal Institute of Technology, Div. Corrosion Science, Stockholm, Sweden.

que en otras zonas como el sureste asiático y Estados Unidos ha ocurrido lo contrario.

Se han identificado dos secuencias de la formación de compuestos de los productos de corrosión del zinc formados en condiciones controladas. La primera en ambientes contaminados con sulfuros, la segunda en ambientes contaminados con cloruros



La escala de tiempo muestra desde periodos cortos de exposición en los que en ambas secuencias se forman casi instantáneamente óxido de zinc (ZnO) e hidróxido de zinc (Zn(OH)_2) para formarse acto seguido hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) después de horas de exposición. La secuencia de sulfuros contiene hidroxisulfatos de zinc en su parte intermedia y final para terminar con clorohidroxisulfatos después de años de exposición. La secuencia de cloruros contiene hidroxiclورو de zinc como fase intermedia y clorohidroxisulfato de zinc como parte final. En condiciones controladas la secuencia de cloruros es la misma que en condiciones protegidas de lluvia pero avanza mas rápido, mientras que la secuencia de sulfuros finaliza con $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6.4\text{H}_2\text{O}$ después de años de exposición. Las secuencias de la formación de los productos de corrosión prueban la fuerte influencia del medio ambiente en la gradual evolución de los productos de corrosión. Como resultado la pátina de zinc se vuelve menos soluble y más resistente a la corrosión con el tiempo de exposición.

3.4.4.1. Ensayos en cámara de niebla salina y cámara Kesternich

Son cámaras que producen óxidos de forma acelerada. Gracias a ellas se puede estudiar los distintos mecanismos de formación y crecimiento de óxidos y su caracterización posterior.

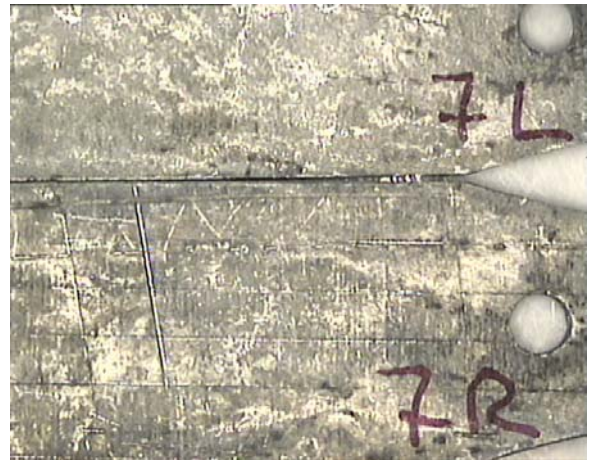
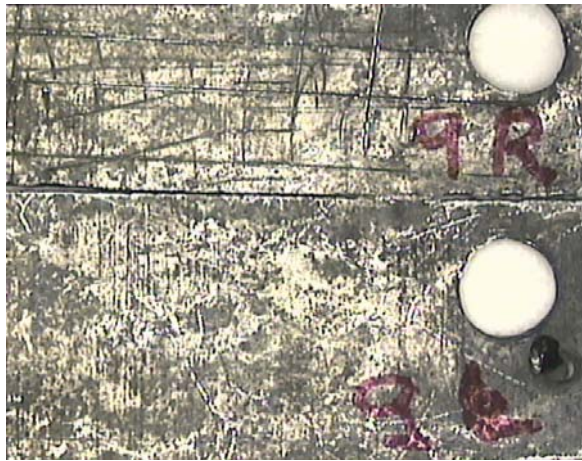
La primera simula las condiciones aceleradas de ambiente marino y la segunda reproduce las condiciones correspondientes a ambientes urbanos e industriales con altos índices de sulfuros en la atmósfera.

- **Cámara de niebla salina**

Se mecanizaron 10 probetas en total, en el taller mecánico para obtener tamaños adecuados que permitan su colocación en las cámaras con una separación idónea que permita la circulación de aire y una inclinación de entre 30-45° que posibilite el escurrido de los líquidos de las cámaras. Corresponden a los siguientes números: 1,2,3,5,6,7,8,9,11 y 12.

Proceso seguido:

1. Se cortaron cuatro probetas de cada plancha (dos para la cámara de niebla salina y dos para los ensayos de corrosión en la cámara Kesternich).
2. Se practicaron dos orificios en las partes superior e inferior de las dos que se van a ensayar en la cámara de niebla salina
3. Se eliminó de la superficie el recubrimiento que presentaban en el reverso y las irregularidades y suciedad del anverso con papel metalográfico al agua de grado 600. Todo ello con el fin de que la superficie expuesta fuera la misma en todas las probetas.
4. Se limpió la superficie con Netol.
5. Desengrasado con acetona.
6. A una de las dos probetas obtenidas de cada plancha se le practicó un rayado con un penetrador múltiple cuya separación entre cuchillas es de 2 mm. para ver la diferencia de comportamiento frente a la corrosión de superficies lisas y grabadas (deformadas mecánicamente).
7. Se pesaron en balanza de precisión de cuatro dígitos.
8. Se midió el brillo inicial con brillómetro marca Refo 3D bajo norma ISO 2813:1994
9. Se colocaron en la cámara de niebla salina en un soporte a 30° de inclinación. La temperatura de la cámara es de 35-37°C y la humedad con un 5% de cloruro sódico, estabilizados previamente antes de realizar el ensayo.
10. El periodo de tiempo que durará el ensayo es de una semana, pero se realizaran controles del peso, de brillo y de espesor con el Elcometer 456, cada 24 horas.



II. 3.21 y 3.22. Macrografía de dos probetas de la plancha nº 9 y 7, una lisa y otra rayada de cada una, después del ensayo en la cámara de niebla salina.

Cámara Kesternich

Se aplicará la norma de adición de 0,2 litros de SO_2 por ciclo de acuerdo con la norma SFW 0,25 DIN 50.018. Cada ciclo consiste en someter a las muestras a un ambiente saturado que contiene 0,2 litros de SO_2 a 40°C durante 8 horas. En un segundo paso se elimina la calefacción y se retira el SO_2 durante un periodo que dura 16 horas. Una vez finalizado el ciclo, se retiran las probetas, se lavan con agua destilada, se secan y se pesan.

Proceso seguido:

1. Se cortaron dos probetas de cada plancha de un tamaño similar a los obtenidos para la cámara de niebla salina.
2. Se practicó un orificio para colgar las muestras en la cámara.
3. Se preparó la superficie eliminando todo resto de suciedad y partículas adheridas mediante la aplicación de papeles de desbaste sucesivos hasta alcanzar una superficie metálica brillante.
4. Desengrasado de las muestras mediante inmersión en acetona.
5. Se pesaron en balanza de precisión de cuatro dígitos las probetas preparadas antes y después del ensayo.
6. El tratamiento que se aplicará a las muestras se puede dividir en dos partes. La primera consistirá en una calefacción a 40°C en atmósfera saturada de SO_2 durante ocho horas y una segunda etapa que consiste en la eliminación del SO_2 lentamente en cámara abierta durante un periodo que como indica la norma (SFW 0,2 DIN 50.018) es de 16 horas.

7. Finalizado el tratamiento se lavan las muestras con agua destilada y se secan sometiéndolas a un chorro de aire caliente.

3.4.4.2. Protección por pasivación

Se mecanizaron 11 probetas en total, en el taller mecánico utilizando un disco de diamante para no contaminar la muestra y ofrecer la posibilidad de deformación por pares galvánicos. El tamaño de las muestras ha de ser pequeño para que puedan ser embutidas en una resina para efectuar los ensayos de polarización.

Proceso:

1º Se cortaron dos trozos de cada una en el taller mecánico con un disco de diamante.

2º Embutidos en una resina acrílica¹⁸⁶ dejando un conductor para el contacto eléctrico.

3º Preparación metalográfica con brillo especular, utilizando en el desbastado un papel metalográfico de 600- 1000 y en el pulido alúmina 1µm y de 0,3 µm.

3.4.4.3. Ensayo de polarización

El equipo utilizado para el ensayo es un equipo convencional que consta de un potencióstato y una cuba electrolítica de cristal diseñada para este experimento. En la cuba se introducen las probetas preparadas (desbastadas y con el electrodo soldado por la cara posterior) en una disolución 0,1 M de KClO₄ sin desairear.

3.5. Ensayos de limpieza

Los requisitos¹⁸⁷ que debe cumplir cualquier método de limpieza empleado en las láminas de grabado de zinc, que eviten producir un ataque del metal base son los siguientes:

1. Debe eliminar las sustancias ajenas a la plancha y que pongan en peligro su integridad como:
 - Restos de tintas de impresión
 - Productos de corrosión
 - Huellas dactilares
 - Empañamiento
2. El inhibidor debe tener una alta potencia inhibidora sobre el zinc base y no sobre los materiales a eliminar

¹⁸⁶ Resina acrílica comercial de dos componentes (polvo y líquido) marca Durofix

¹⁸⁷ **Walter López González, Eduardo Otero Soria, y Víctor López Serrano.** “Limpieza del cobre en medios ácidos inhibidos. El caso específico de las matrices calcográficas de cobre de los siglos XVIII y XIX”, en *Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Sevilla, 1992, p. 492.

3. Que mejore el aspecto final de las láminas de zinc después de la limpieza.
4. Que el tratamiento de limpieza no modifique superficialmente el zinc, de forma que la reproducibilidad de la plancha no se vea afectada.

Para las pruebas de disolución de tintas se han utilizado las muestras¹⁸⁸ facilitadas por el taller de estampación de la Calcografía Nacional en función de la dificultad de disolución en los disolventes tradicionales utilizados en el taller, además de ser lacas y tintas que habitualmente se emplean.

3.5.1. Limpieza tradicional de tintas en taller de estampación

Se toma un trozo de la plancha “tauromaquia” (Il 3.23) por ser la punta seca la técnica de grabado que más cantidad de tinta retiene en las rebabas de sus tallas y es más difícil de limpiar, aunque cotejar las estampas antes y después del proceso de limpieza es complicado a simple vista, por ser esta una técnica muy frágil en la que durante la edición de la plancha las estampas van cambiando con el desgaste físico de las rebabas de las tallas. Por ello se recurre a la observación con el microscopio electrónico de barrido.



II. 3.23. Imagen de microscopio óptico a X 50 de la plancha con restos de tinta después de la estampación

La estampa (Il. 3.24.) la realizó Carmen Corral, regente de los talleres de estampación de la Calcografía Nacional. En un tórculo Azañón pequeño con tres paños y guías. La presión es de 7.7 en la izquierda y de 7.65 en la derecha. La tinta de color negro F 66 Charbonel. El desentintado a mano y con tarlatana.

¹⁸⁸ Ver tabla de la p. 65



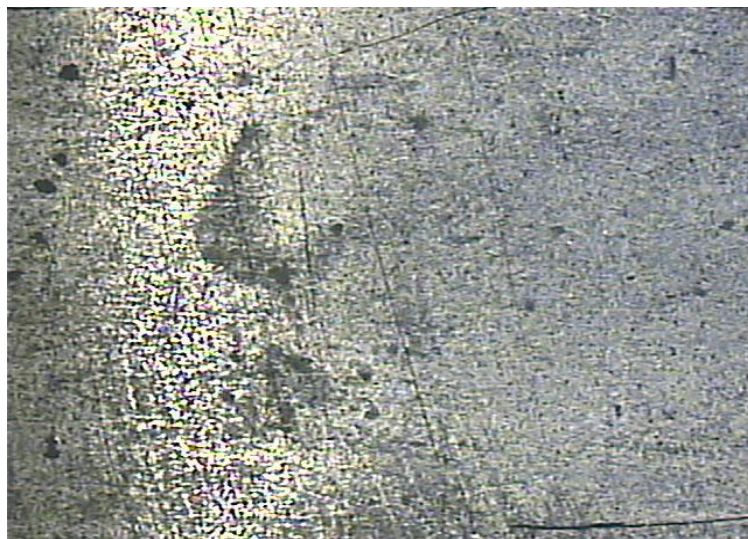
II. 3.24. Imagen de microscopio óptico a X 50 de la estampa de la plancha anterior.

La limpieza final de la tinta, se realizó con esencia de trementina, que es como se limpian habitualmente las planchas en el taller.

3.5.2. Limpieza alcalina de planchas (NaOH-NaCN)

Las pruebas de limpieza química se realizan con las soluciones siguientes:

- Hidróxido sódico en agua destilada 0,1 N al que se añade 1mg de EDTA y se lleva a ebullición. La probeta 11 se limpió correctamente (II. 3.25.) y las probetas 8 y 9 casi totalmente.



II. 3.25. Aspecto superficial de la P. 11 a X 50 antes de la limpieza con Na OH.

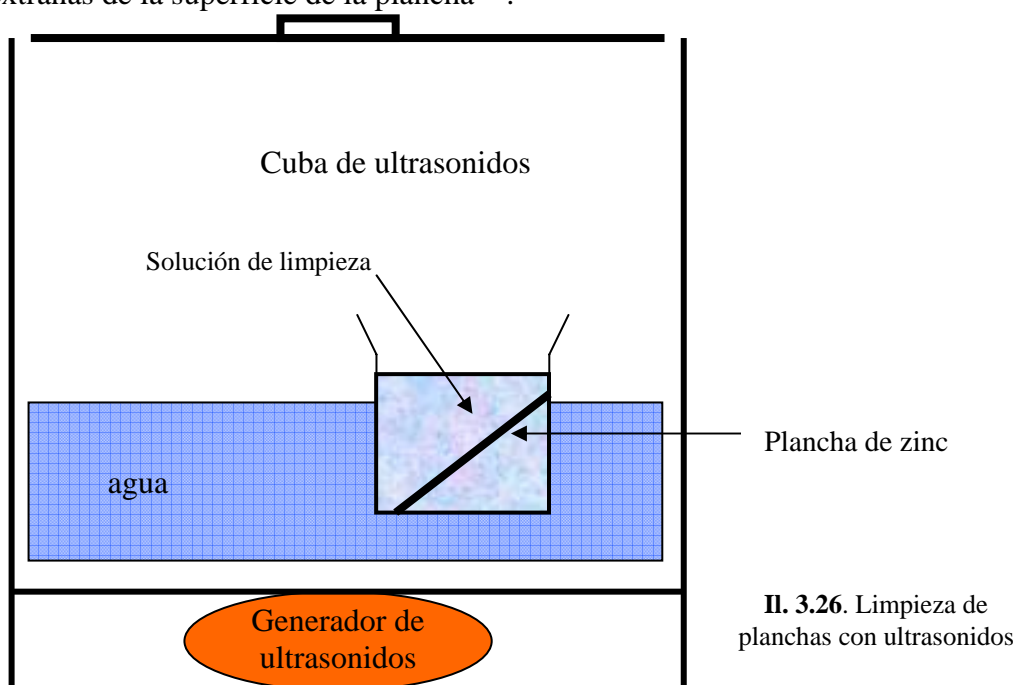
- Cloruro amónico al 10 % en agua destilada a 70°C, 5 minutos en la cuba de ultrasonidos. Las probetas 8 y 9 se limpiaron totalmente.

Como último paso en todos los ensayos, las probetas se aclararon con agua corriente, y se secaron con alcohol y aire caliente.

Por este procedimiento se limpiaron y posteriormente se evaluaron las pérdidas de peso de todas las probetas, que habían estado 53 horas en la cámara de niebla salina y presentaban abundantes productos de corrosión.

3.5.3. Limpieza de tintas con disolventes orgánicos puros y utilización de ultrasonidos.

Las ondas ultrasónicas se han introducido en conservación recientemente, como sistema de eliminación de partículas extrañas en la limpieza de materiales metálicos, sobre todo de piezas de joyería y orfebrería. Estas ondas son de la misma naturaleza que las del sonido, son vibraciones longitudinales elásticas, pero de frecuencia más elevada. Se propagan por el aire a una velocidad de 340 m/s y en medio acuoso a 1.440 m/s. Esta energía derivada de la velocidad de propagación, se aprovecha en la limpieza de planchas de la siguiente manera: Las planchas a limpiar se introducen en un recipiente con una disolución química acuosa, disolventes o algún tipo de detergente dentro de la cuba de ultrasonidos (II.3.26). Debido a la energía derivada de la capacidad de propagación de los ultrasonidos las soluciones de limpieza experimentan el fenómeno de cavitación, es decir, la desintegración del líquido en millones de microburbujas que lanzadas a 1.440 m/s chocan contra el objeto. La energía liberada arranca y arrastra las partículas extrañas de la superficie de la plancha¹⁸⁹.



¹⁸⁹ Cristina Escudero Ramírez, "Aplicación de los ultrasonidos a la limpieza de metales nobles" en Actas del Congreso Español de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla 1992. Universidad de Sevilla, p. 305.

El único peligro que supone este sistema de limpieza es que existan grietas o fisuras en el metal, en ese caso la acción de las microburbujas podría producir daños mecánicos. No es el caso en las planchas de grabado, más común en los objetos metálicos de procedencia arqueológica.

Para las pruebas de disolución de tintas se han utilizado las muestras de la tabla 3.VI, facilitadas por la el taller de estampación de la Calcografía Nacional en función de la dificultad de disolución en los disolventes tradicionales utilizados en el taller, además de ser tintas y lacas que habitualmente emplean.

Tabla 3.VI. Relación de tintas utilizadas en el ensayo de limpieza.

Muestra nº	color	referencia	marca
0	negro		FICIS
1	azul prisma	serie formularios	FICIS
2	blanco		VANSON
3	blanco	titanio	CHARBONEL
4	blanco	R. S.	CHARBONEL
5	Laca transparente		CHARBONEL
6	Laca transparente		SUN CHEMICAL
7	Azul Cobalto		CHARBONEL
8	Negro	F66	CHARBONEL
9	Negro	N <i>No Secado</i>	SUN CHEMICAL
10	sepia		FICIS

En las referencias bibliográficas se recoge¹⁹⁰ que las tintas se disuelven en aceite vegetal. Se ha ensayado con un aceite sintético que llevan incorporado un agente anticorrosivo a las siguientes temperaturas 180°C, 200°C y 260°C

3.5.4. Limpieza de planchas entintadas con disolventes comerciales puros y combinados

Los disolventes puros utilizados en los ensayos de limpieza son éter de petróleo, diclorometano y triclorometano.

Se aplica sobre la muestra nº 2 y 7 el producto puro dicloruro de metano + metanol + tensoactivo durante un tiempo de 20 min. y bajo la acción de ultrasonidos. Transcurrido este tiempo no se detecta cambio apreciable sobre la tinta, por tanto se prolonga el ensayo 24 horas. Al cabo de ese tiempo se comprueba un reblandecimiento de las dos muestras de tinta. El mejor sistema para eliminar el disolvente sobrante es el aire comprimido.

También para este ensayo se utilizó la probeta llamada *lagarto* (Il. 4.196) de la que se entintaron tres zonas de aproximadamente 3 cm con dos tintas azules diferentes la nº 1 y la nº 7 y la tinta negra nº 9 (ver tabla 3. VI). Se eligió esta

¹⁹⁰ Josep Emili Ferrer Solé, “Limpieza de planchas calcográficas de restos de tinta envejecida”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 317

plancha porque presenta varios niveles de grabado. Después del entintado se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado, consistente en mantener la matriz entintada durante 96 horas en una estufa a 180°C de temperatura.

A continuación se someten a las siguientes pruebas de limpieza con dos series de disolventes sobre la base de una mezcla de metanol y diclorometano (denominado A) y otro, mezcla de cloruro de metileno y metanol (B) a diferentes tiempos: 1, 10 y 35 min.

3.5.5. Aplicación del láser

3.5.5.1. Introducción

Es una fuente de energía luminosa basada en la emisión estimulada de radiación por la materia y que se caracteriza fundamentalmente por sus propiedades de monocromaticidad, coherencia y emisión de luz en un haz de dirección bien definida.

La invención del láser está muy relacionada con las teorías de Albert Einstein alrededor de 1917, sobre la emisión estimulada de radiación de la materia, y en los principios de la mecánica cuántica. La base teórica y experimental estaba firmemente establecida hacia 1930. Pero la primera máquina láser, de rubí, que emite la luz en forma pulsada la pone en funcionamiento T.H. Maiman en 1960¹⁹¹, y muy poco después, el primer láser continuo fue el de helio-neón (He-Ne) diseñado por Javan, Bennet y Herriot¹⁹².

A partir de la década de los sesenta el desarrollo de los diversos tipos de máquinas fue una carrera contrarreloj. Desde entonces se han desarrollado muchos sistemas láser utilizando medios sólidos (incluidos los semiconductores), líquidos y gaseosos y en poco tiempo los equipos han evolucionado muy deprisa, en paralelo a las diversas aplicaciones.

En restauración, la limpieza de bienes culturales ha planteado un gran reto a resolver. Las limpiezas tradicionales bien sean químicas o mecánicas, no terminan de solucionar todos los problemas que se plantean, por afectar en algunos casos el material base; por ello la investigación en este campo continúa con la aplicación de sistemas de limpieza de alta tecnología. A partir de los años 70 del siglo XX la restauración se ha servido de la capacidad de estos equipos, de localizar toda su energía en una región del espacio muy concreta, en pulsos breves, lo que permite por ejemplo la limpieza de la piedra sin alterar prácticamente el material base. Por este motivo se empezaron a realizar ensayos con tecnología sobre todo a materiales inorgánicos como piedra, metales y pintura.

¹⁹¹ **José María Zabala**,. *El Láser y sus aplicaciones industriales*. Rofin-Baasel España.
www.rofin.com

¹⁹² **Orza Segade, Jose Manuel**. *Láseres y sus aplicaciones*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1986, p. 4

3.5.5.2. Aplicación de los láseres en restauración

Fue en Italia¹⁹³, concretamente en Venecia, donde un profesor de la Universidad de La Joya (California), efectúa las primeras pruebas de limpieza con el láser de neodimio YAG, (más adelante, se explican de forma detallada los diversos tipos de equipos láser).

En Francia, la fecha oficial de entrada de esta técnica de limpieza en monumentos, será 1992, cuando se unen el Laboratorio de Investigación de Monumentos Históricos y la Compañía B.M. Industries, fabricante de cañones láser para intervenir la fachada de la catedral de Amiens¹⁹⁴. En España las publicaciones apuntan como primeras fechas a finales de los años 90 y se utiliza casi exclusivamente en la limpieza de piedra. En Bélgica, se investiga con una estación de trabajo láser (de excimeros) para la limpieza de obras pictóricas sobre tabla o lienzo financiado por el fondo europeo y con la participación de varios países¹⁹⁵, entre los que se encuentra España.

El láser presenta a priori una serie de ventajas en la limpieza de bienes culturales respecto a los sistemas tradicionales:

1. Limpieza en seco.
2. La ausencia de contacto permite tratar con láser superficies frágiles en avanzado estado de deterioro sin contacto directo físico con la superficie.
3. Elimina capas de material que otros métodos no son capaces de eliminar.
4. Proporciona un control preciso de la profundidad de la capa eliminada.¹⁹⁶ Con los parámetros adecuados no se afectan las capas internas o subyacentes del material original.
5. Elimina riesgos por toxicidad de los productos aplicados.

3.5.5.3. Parámetros básicos de la tecnología láser

Monocromaticidad

La luz es una forma de energía que se manifiesta como radiación electromagnética, que dependiendo de la longitud de onda, se hace patente como la radiación visible, la infrarroja, ultravioleta, rayos X o microondas.

La luz convencional no es monocromática como puede parecer a simple vista. Si se dirige hacia un prisma se descompone en los colores que la forman y que se corresponden con diferentes longitudes de onda. Por el contrario la emisión de luz láser tiene una emisión de onda definida por lo que es monocromática al estar en una región concreta del espectro.

¹⁹³ **Anna Brunetto**, *L'Utilizzo della Strumentazione Láser per la Pulitura delle superfici nei Manufatti Artistici*, Padova, Il Prato editrice, 2000, p. 9

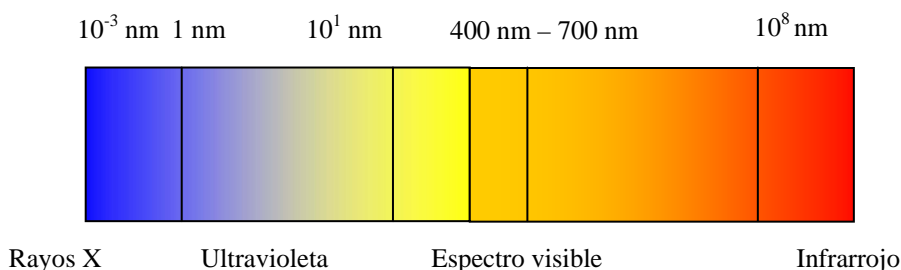
¹⁹⁴ **Eduardo González Fraile**, "Investigación y aplicaciones de la radiación láser en la limpieza de arquitectura monumental", En *Curso sobre La aplicación del láser en la limpieza de la piedra*, Madrid, Museo Nacional Centro Reina Sofía I.I.C. grupo español, 1998, p. 7

¹⁹⁵ **Marta Castillejo**, *Técnicas láser aplicadas a la conservación y restauración de obras de arte*, Conferencia impartida en el CSIC el 6 noviembre 2002. Semana de la Ciencia

¹⁹⁶ *Ibidem*.

Longitud de onda

Influye en la energía de la onda y en el color de la radiación, y viene determinada por la distancia entre dos crestas consecutivas del mismo tren de ondas. Como todas las distancias, se mide en metros, aunque dada la gran variedad de longitudes de onda que existen suelen usarse múltiplos como el kilómetro (para ondas largas como las de radio y televisión) o submúltiplos como el nanómetro o el Angstrom (para ondas cortas como la radiación visible o los rayos X). Un esquema de las distintas longitudes de onda y su localización en el espectro se representa en la ilustración 3.27.

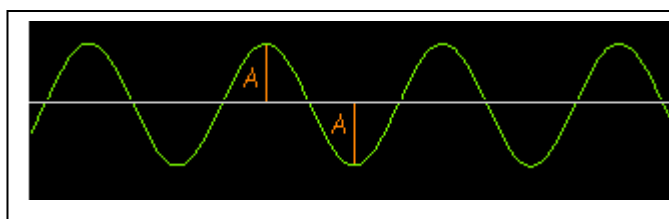


II. 3.27. Esquema del espectro con longitudes de onda cortas que van desde los Rayos X hasta el Infrarrojo

La manifestación en forma de radiación láser viene definida por paquetes de ondas electromagnéticas, que tienen todas la misma longitud de onda, monocromaticidad, la misma frecuencia de vibración y están en fase unos con respecto a otros (coherencia).¹⁹⁷

Amplitud

Es la máxima distancia que alcanza un punto al paso de las ondas respecto a su posición de equilibrio, ver ilustración 3.28¹⁹⁸.



II. 3.28 Representación de una onda de amplitud A.

Frecuencia

La frecuencia es la medida del número de ondas que pasa por un punto en la unidad de tiempo. La frecuencia de repetición es el número de impulsos por segundo, se mide en hertzios (Hz) siendo un hertzio equivalente a una vibración o

¹⁹⁷ J. L. Molpeceres, "Fundamentos físicos de la tecnología láser". En *Curso sobre la aplicación del láser en la limpieza de la piedra*. Madrid, IIC Grupo español, Museo Nacional de Arte Centro Reina Sofía, 1998, p. 2-3

¹⁹⁸ http://www.educaplus.org/luz/index_luz.html

ciclo por segundo. La frecuencia de una onda es la inversa de su período T , que es el tiempo que tarda en avanzar una distancia igual a su longitud de onda.

Energía

El láser es una fuente de energía. Esta se mide en julios o milijulios.

Potencia media

Es la cantidad de energía que se puede producir por unidad de tiempo. Se mide en Watios.

$$W = J/s$$

Duración del impulso

En los láser que se utilizan en restauración hay dos variantes del impulso que son: la forma continua o constante en el tiempo (*Normal Mode*) y la forma de impulsos discontinuos (*Q-switch*) con intervalos de tiempo muy cortos. Las medidas de este impulso se miden en segundos, microsegundos y nanosegundos.

Fluencia

Es la densidad de energía y corresponde a la energía por unidad de superficie (E/S). Se mide en julios/cm² o en milijulios /cm²

Homogeneidad espacial de la fluencia

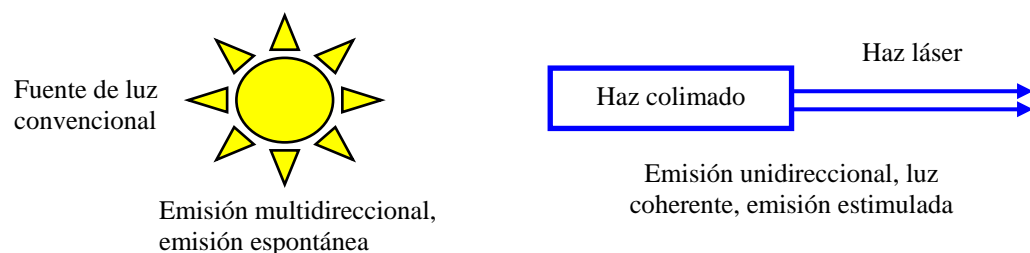
Es la variación de la fluencia en la zona irradiada. Sus distribuciones pueden ser planas, gaussianas, irregulares, etc...

Direccionalidad

Una fuente de energía láser emite un haz de rayos luminosos que se propaga en una única dirección en el espacio y que puede llegar a grandes distancias, con la misma intensidad con la que se emite y con muy poca variación del ángulo de emisión.

Coherencia

Es posible distinguir entre coherencia espacial y temporal de una fuente. La coherencia espacial¹⁹⁹ depende del grado de correlación entre la fase que poseen dos puntos del frente de onda. En un láser la coherencia espacial es mucho mayor que en otra fuente debido a la emisión estimulada de luz (IL3.29). La coherencia temporal está relacionada con la variación que experimenta la fase en un punto del frente de onda durante el tiempo y depende de la monocromaticidad.

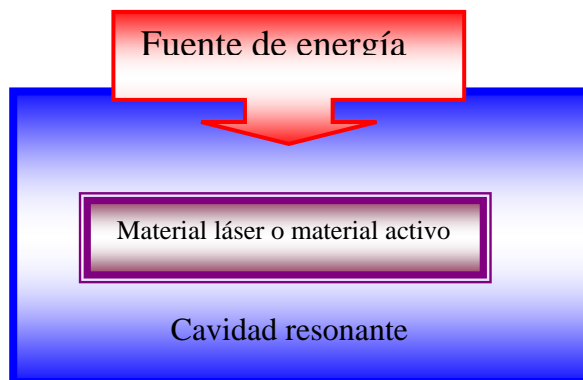


Il. 3.29. Esquema de las diferencias de emisión entre una fuente de luz convencional y un haz láser

¹⁹⁹ **J. M. Orza Segade,** *Láseres y sus Aplicaciones*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1986, p. 3

En la fabricación de un equipo láser se necesitan tres componentes básicos²⁰⁰ (II 3.30):

- Material láser o material activo es aquel que permite que en su interior se genere la emisión de energía coherente mediante emisión estimulada.
- Fuente de energía que genera la energía suficiente para excitar el material activo y que éste emita la energía estimulada.
- Cavity resonante que se compone de elementos reflectantes como espejos o prismas que amplifican la radiación láser.



II. 3.30. Esquema básico de los tres componentes de un láser.

En la tabla 3.VII se muestran diferentes tipos de cañones de láser respecto a la fuente de energía y material activo que utilicen²⁰¹.

Tabla 3.VII. Materiales activos en los distintos equipos láser.

Fuente de energía	Material activo		Tipos de láser
Óptica	Estado sólido		de rubí y Nd:YAG
	Líquidos		de colorante
	Gaseosos de fotodisociación		de yodo
Corriente eléctrica	Gaseosos	Átomos neutros	He-Ne
		Iones	Ar+, Kr+
		Moleculares	CO ₂ , N ₂ , excímeros
	Estado sólido semiconductor		Ga, As
Térmica (dinámica de gases)	Gaseosos		CO ₂ - N ₂ -H ₂ O

²⁰⁰ A. Brunetto, *L'Utilizzo della strumentazione láser per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici*, Padova, Il Prato editrice, 2000, p. 10

²⁰¹ J. M. Orza Segade, *Opus-cit*, p. 13

Caracterización de un haz láser

El láser es una fuente luminosa que como se ha mencionado, se distingue por sus propiedades únicas: coherencia (correlación de fase entre dos puntos del tiempo o del espacio), monocromaticidad (un solo color o longitud de onda), direccionalidad y alta potencia²⁰².

Los siguientes factores de caracterización del haz²⁰³, han de ser contemplados para una correcta aplicación instrumental en restauración de láminas metálicas de grabado calcográfico:

- Longitud de onda de emisión.
- Duración de la emisión, que puede ser continua o pulsada.
- Potencia o energía de salida.
- Diámetro del haz.
- Divergencia.

El efecto de la radiación láser en la limpieza del metal dependerá de estos factores. Así, en una limpieza se puede producir evaporación, combustión o disociación química de los materiales si se utiliza un láser de emisión continua o con pulsos largos, mientras que la limpieza efectuada con un láser de pulsos cortos (del orden de nanosegundos) se efectúa por ondas de choque y fenómenos mecánicos.

Tipos de láser²⁰⁴

Se clasifican dependiendo del medio activo que generan las radiaciones de diversas longitudes de onda que se sitúan en las distintas regiones del espectro magnético, y van desde el infrarrojo al ultravioleta.

Láseres de medio activo gaseoso: láseres de helio-neón, de CO₂, de N₂, de excímeros²⁰⁵. El láser de He-Ne fue el primer láser de funcionamiento continuo. Tienen menor potencia de pico que los de estado sólido, y pueden operar en modo continuo o pulsado. Por ejemplo el láser de CO₂.

Láseres de excímero: agrupa esta denominación láseres con similares características. Emiten pulsos muy potentes que duran nanosegundos o decenas de nanosegundos a longitudes de onda cercanas al ultravioleta.

Láseres de estado sólido: cuyo medio activo consiste en un cristal dopado artificialmente con iones de otro material. El primero fue el de rubí, realizado en 1960 (Maiman) y desde entonces los láseres de estado sólido han mejorado

²⁰² M. A. González Ureña, *Láseres*, Barcelona, Prensa Científica, 1992, p. 59

²⁰³ J.L. Molpeceres, “Fundamentos físicos de la tecnología láser”, en *Curso sobre la aplicación del láser en la limpieza de la piedra*, Madrid, IIC Grupo español, Museo Nacional de Arte Centro Reina Sofía, 1998, p. 3

²⁰⁴ J. M. Zabala, *El Láser y sus aplicaciones industriales*. Roфин-Baasel España. www.rofin.com pp. 30-57

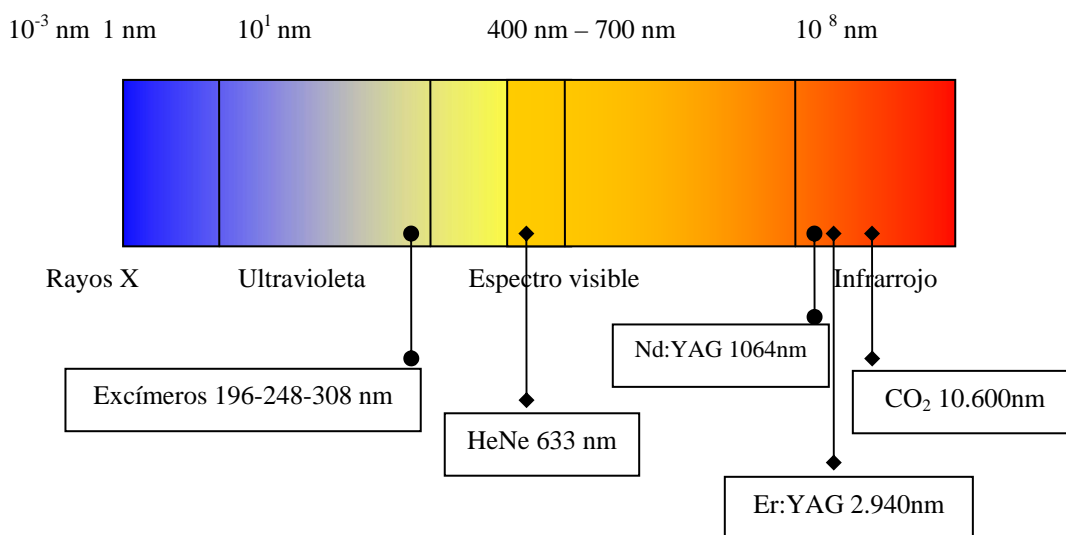
²⁰⁵ la palabra excímero es una abreviación de dímero excitado, es decir una molécula de dos componentes, generalmente un gas noble y un halógeno.

considerablemente. En restauración se utiliza mucho el de neodimio YAG (NdY AG), en el que un cristal de granate de itrio y aluminio se dopa con neodimio. Pueden operar en modo continuo o pulsado.

Láseres de semiconductores: el medio activo lo constituye un diodo con una elevada concentración de impurezas. Son los más pequeños que existen, idóneos para comunicaciones por fibra óptica a gran velocidad.

Láseres de líquido: utilizan como sustancia activa diversos compuestos, que pueden ser inorgánicos u orgánicos (o de tinte). El medio activo es una solución alcohólica de sustancias orgánicas (colorantes). Tienen la peculiaridad de ser sintonizable es decir podemos seleccionar la longitud de onda deseada en el rango de la radiación visible a cerca del infrarrojo.

En la ilustración 3.31 se representa un esquema donde aparecen los láseres utilizados en restauración, y su posición relativa en el espectro.



Il. 3.31 En el esquema se sitúan los láseres utilizados en restauración en la región correspondiente del espectro.

3.5.5.4. Mecanismos de limpieza: interacción láser-materia

El primer efecto que la radiación láser provoca en la materia de las planchas de grabado es de absorción de energía. Esta absorción depende: de la longitud de onda, de la duración del impulso y de la frecuencia de repetición, generando una sucesión de efectos físicos, químicos y mecánicos que pueden variar según las diferentes propiedades químico-físicas de la superficie de la plancha tratada.

Si se emplea un láser con longitud de onda corta, en la banda del ultravioleta, la energía transportada por los fotones es suficientemente alta para romper los enlaces químicos de las moléculas de la materia (efecto de ablación fotoquímica); si el láser que empleamos tiene una energía más baja, en la región del espectro visible y del infrarrojo, sus respectivos fotones transfieren la energía a la plancha calentándola, produciéndose los procesos de ablación fototérmica.

Por lo que se puede constatar que la interacción del láser con los materiales que existen en una plancha de grabado se realiza sobre los siguientes mecanismos:

- Mecanismos de tipo fotoquímico, en los cuales el láser induce una fotodescomposición selectiva, o una ruptura de enlaces químicos en las moléculas que componen el metal base y demás productos de corrosión, tintas, suciedad etc.
- Modificación térmica, calentando y produciendo vaporización.
- Mecanismo de tipo fotomecánico (fotoablación), producido por el hecho de que los distintos materiales presentes tengan coeficientes de expansión térmica diferentes, lo cual hace que se originen ondas de choque que provocan la eyección del material que se pretende eliminar²⁰⁶.

La tabla 3.VIII representa los efectos que se producen en la superficie de la plancha cuando varía la longitud de onda del equipo láser.

Tabla 3.VIII. Energía que produce un láser por distintas longitudes de onda.

Efecto fotomecánico	Infrarrojo (λ larga)	Baja energía por fotón	calor
	Ultravioleta (λ corta)	Alta energía por fotón	fotoquímico

La Fotoablación es un proceso que consiste en que la luz UV que incide sobre el material produce una ruptura fotoquímica de los enlaces moleculares presentes en el medio, con mínimos efectos térmicos y una onda expansiva que eyecciona el material depositado sobre la superficie.

Se puede clasificar²⁰⁷ el tipo de proceso según el efecto que provoca en la plancha (Tabla IX).

Tabla IX. Distintos efectos que producen sobre las superficies los diferentes tratamientos.

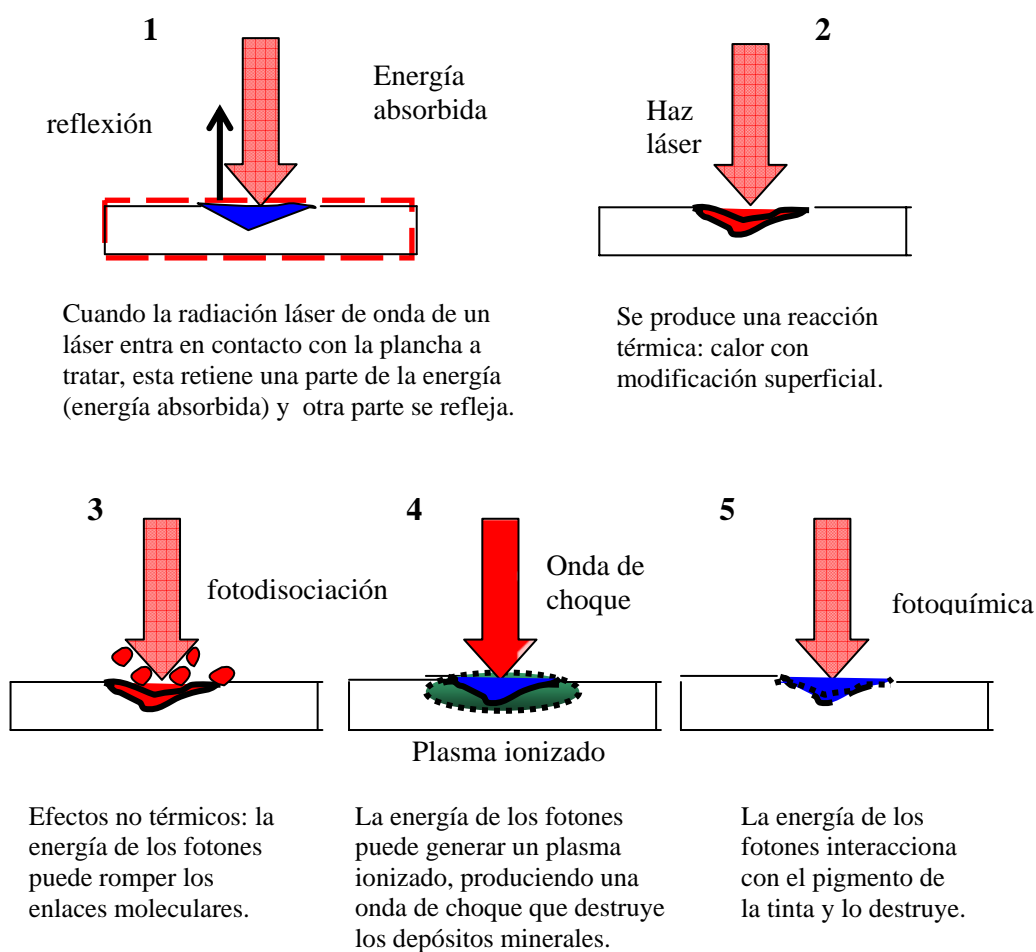
Efecto fotoquímico	Fotoactivación	Reacción química
Efecto fototérmico	Fotocalentamiento Densidad de energía inferior a 10MW/cm ²	Aumento de la temperatura con modificación no reversible
	Fotocarbonización	100-300°C desecación, vaporización del agua, carbonización
	Fotovaporización	300°C pirólisis con vaporización de la matriz sólida

²⁰⁶ **Marta Castillejo**, “Desarrollo de una estación de trabajo láser para la limpieza y restauración de pinturas artísticas” En *Curso sobre la aplicación del láser en la limpieza de la piedra*, Madrid, IIC Grupo español. Museo Nacional de Arte Centro Reina Sofía, 1998, p 2

²⁰⁷ **Brunetto, Anna** Op-cit. p 20

Efecto de fotodescomposición	Fotoablación Fluencia superior a 10MW/cm2	Explosión térmica, eyección de fragmentos y humo, efecto mecánico
	Fotodestrucción Igual o superior a 100 MW/cm2	Ionización y formación de plasma

En el esquema que aparece en la ilustración 3.32 se muestran de forma sintética los procesos de interacción láser-plancha calcográfica, en un detalle de la talla con restos de tinta azul, vista de perfil:



II. 3.32. Vista de perfil de una talla de la plancha de grabado donde se muestran esquemáticamente los procesos de interacción láser-plancha de grabado en el proceso de limpieza de tinta

Además, cabría añadir el **mecanismo de limpieza selectiva** que se basa en la diferencia de absorción óptica de los distintos materiales. La capa de suciedad, tinta y corrosión depositada en la lámina calcográfica absorbe toda la energía que le llega en forma de radiación, mientras que el metal base absorbe una cantidad de energía menor, por la diferencia cromática; esto hace que con una densidad

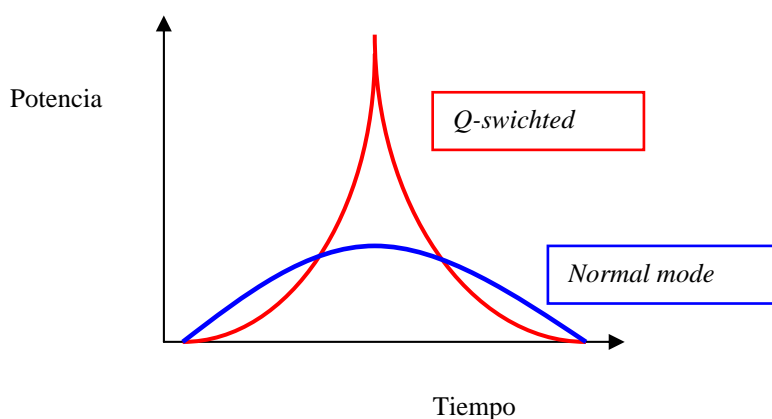
adecuada se pueda limpiar la plancha minimizando el riesgo de daños en su superficie.

3.5.5.5. Duración del impulso

En este trabajo de investigación se han utilizado dos tipos de duración del impulso que tienen los equipos de láser empleados y descritos a continuación (ver II 3.33 y tabla X): *normal mode* o impulso continuo y *Q-switch* o impulsos cortos; en ambos casos las interacciones láser-materia son diferentes.

Tabla X. Potencias obtenidas para los impulsos continuo y corto.

Láseres comerciales utilizados ²⁰⁸	<i>Art Laser</i>	<i>Artlight2 Laser</i>	<i>Artlight2 Laser</i>
Funcionamiento	<i>Q-Switch</i>	<i>Normal mode</i>	<i>Q-Switch</i>
Potencia	0-350 mJ	Regulable de 10 mJ a 500 m J con pases de 10 mJ	Regulable de 5 a 150 mJ con pases de 5 mJ



II. 3.33. Gráfica (ideal) de las dos formas de emisión del impulso láser con relación a la potencia y el tiempo de emisión.

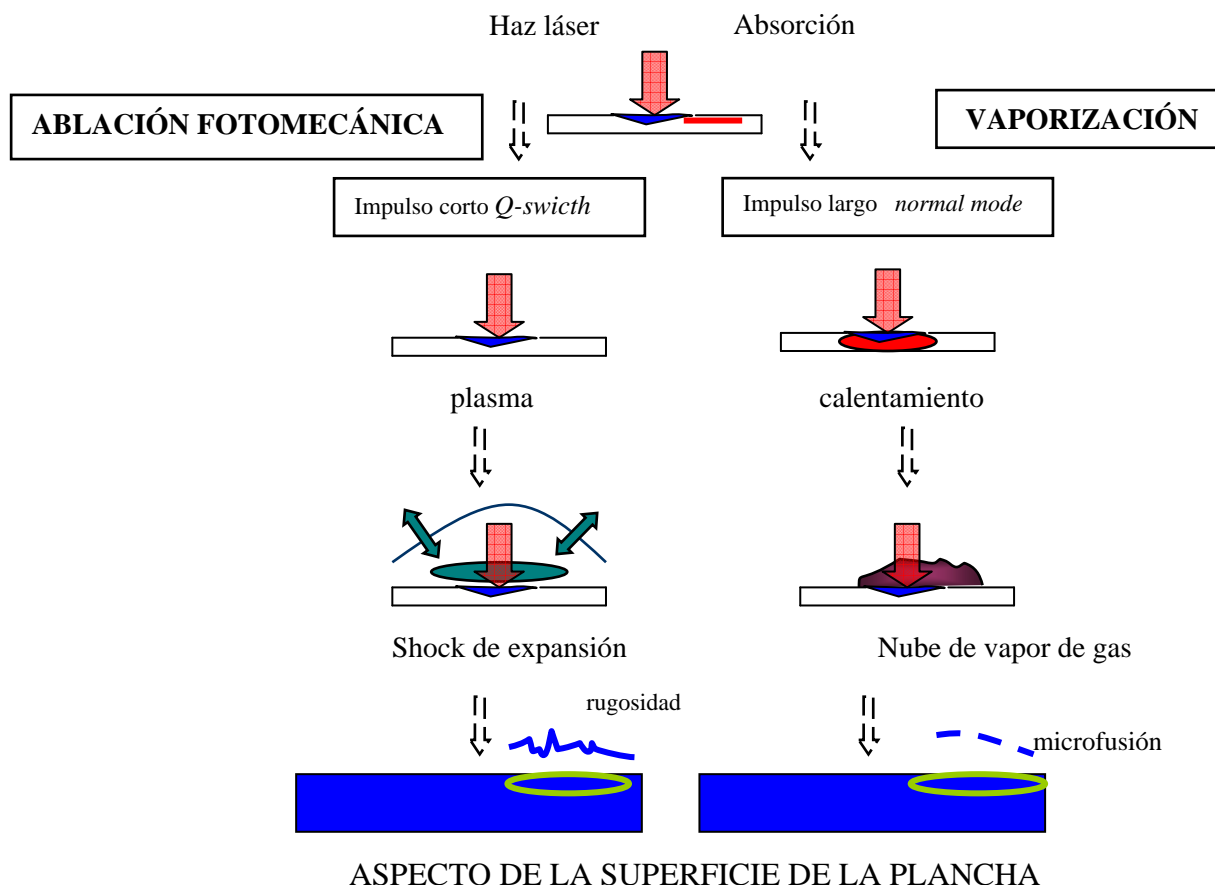
El efecto provocado por la radiación láser con el modo de impulsos largos o *normal mode* es en primera instancia de absorción óptica, seguida de un rápido aumento de la temperatura y de la presión sobre la tinta acompañado de una expansión de gas y con la expulsión de microfragmentos de la tinta que salen despedidos a gran velocidad. Los fuertes gradientes de presión sobre la superficie de contacto determinan, bien por la expansión térmica, o bien por el retroceso del material expulsado, ondas de choque. Éstas, propagándose por el material pueden determinar el desprendimiento de estratos del propio material.

Cuando la onda de choque incide sobre la superficie de separación entre dos estratos, suciedad y /o tinta-plancha de grabado, con propiedades ópticas y mecánicas diferentes, es parcialmente transmitida y parcialmente reflejada. Se produce así un fuerte gradiente de presión que puede determinar el desprendimiento del estrato de forma total o parcial.

²⁰⁸ Marcas comerciales de equipos láser utilizados en este estudio.

Para inducir este fenómeno basta que el material a eliminar presente un elevado coeficiente de absorción a la longitud de onda del láser, permitiendo así limitar la profundidad de penetración de la radiación en la plancha.

Para los impulsos cortos (*Q-Swich*) de duración inferior al nanosegundo, se produce una ablación fotomecánica, en la que la mayor parte de calor transferido a la plancha se evacua con la tinta eliminada. Es decir se obtendrá siempre una absorción y una sublimación del material y además la formación de plasma, un gas de iones y electrones sobrecalentados, qué constituye el vehículo de interacción con el material. La formación del plasma no depende del coeficiente de absorción del material.



II. 3.34. Esquema del proceso de ablación fotomecánica y vaporización que se puede producir en las operaciones de limpieza con láser y aspecto final que presenta la superficie microscópicamente.

En la ilustración 3.34 se representan los efectos producidos en una plancha por el *N-mode* y *Q-Switch*. (Ver apéndice 1). Para efectuar una buena limpieza con láser es necesario encontrar los parámetros más adecuados: longitud de onda, duración del pulso, densidad de energía y frecuencia y repetición de los pulsos²⁰⁹. La expulsión de las partículas de suciedad se acentúa al producirse una rápida evaporación de las moléculas de agua²¹⁰ o alcohol previamente depositadas en la superficie. La experiencia aconseja mojar las planchas²¹¹. Según Brunetto²¹² esta humectación produce dos efectos: uno refractivo y uno ablativo secundario.

²⁰⁹ A. Brunetto, Op-cit. p 8

²¹⁰ Cooper *Laser Cleaning in Conservation*, London, Butterworths Heinemann Ed., 1988, p.

²¹¹ Ver apéndice 2

²¹² A. Brunetto, Op-cit p.24

Z

IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

IV. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se exponen e interpretan los resultados obtenidos esta investigación mediante las distintas técnicas utilizadas y tras una exhaustiva caracterización de los materiales seleccionados.

No sólo se estudió el zinc como material base, también se incorporaron al estudio otros factores que intervienen en el resultado final como son las tintas, proceso de grabado, corrosión, etc.

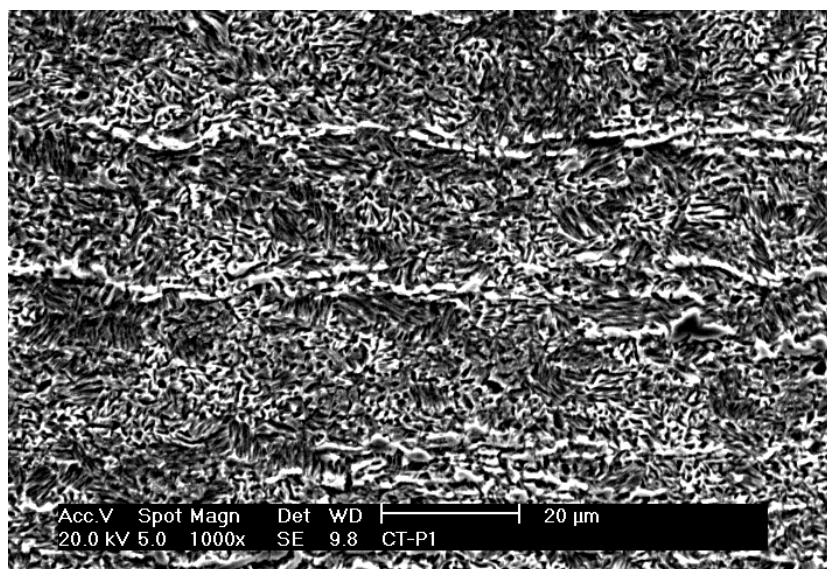
Por último se da gran importancia a los ensayos mecánicos y de limpieza, ya que estos nos ayudarán a predecir el comportamiento del zinc grabado en los distintos tipos de ambientes en que se pueda encontrar.

4.1 Estudio metalográfico de las planchas

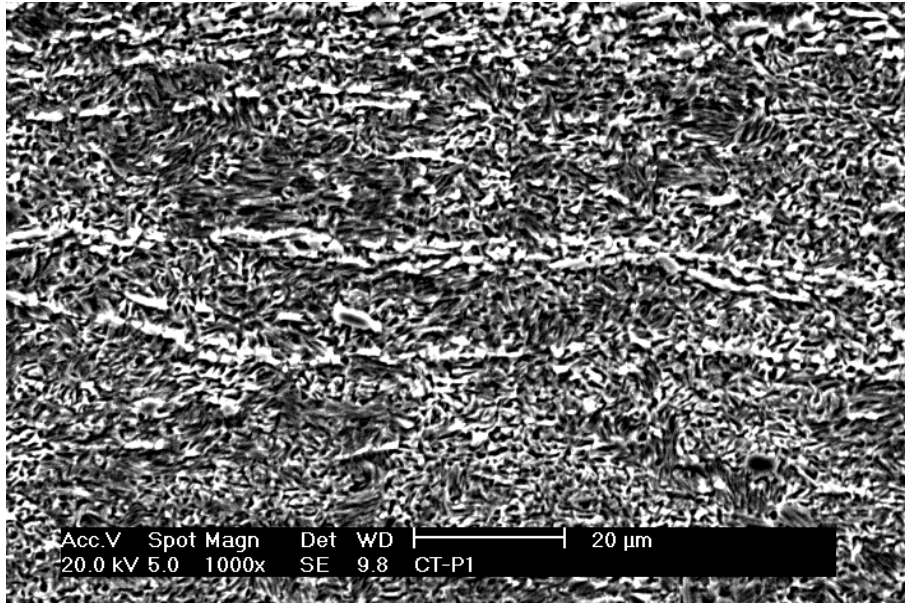
A continuación se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de reflexión y MEB correspondientes a un corte transversal, y a la superficie de cada una de las planchas de zinc. La preparación de las probetas consistió en un desbaste inicial, tras el cual, se procedió a un pulido con papel de lija al agua, seguido de pasta de diamante. Tras el pulido, se realizó un ataque químico con nital al 4% durante 15 segundos para aquellas probetas que serían observadas en el microscopio óptico y con ácido fluorhídrico al 10% durante 15 segundos (ataque mucho mas severo) para las muestras a observar en el microscopio electrónico.

- **Probeta n°1**

Las ilustraciones 4.1. y 4.2. corresponden a micrografías de MEB y corresponden respectivamente al corte transversal y de superficie. Se aprecian amplias bandas de laminación longitudinales, más visibles en el corte transversal sobre una matriz de zinc puro que fue atacada en exceso para revelar dichas bandas.

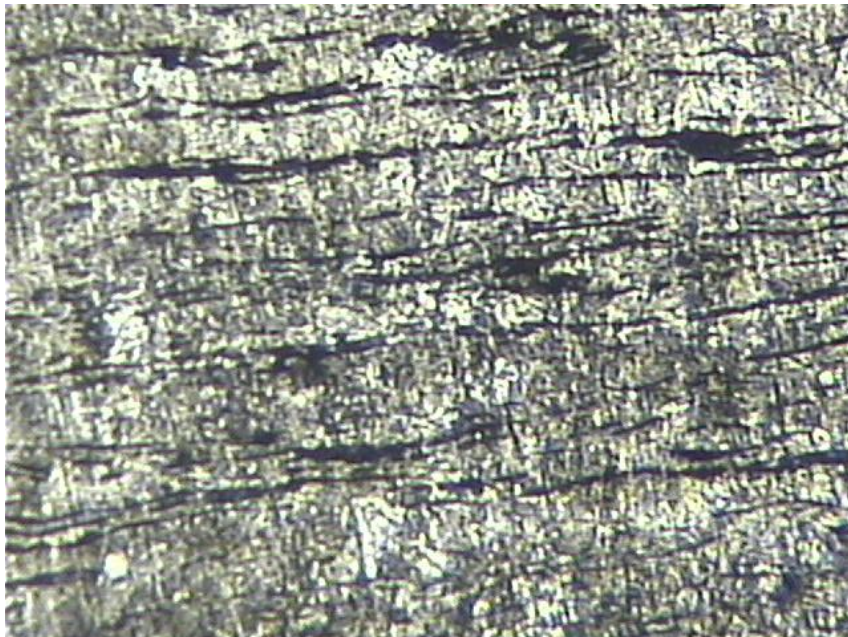


II. 4.1. P. 1. Imagen de corte transversal a X 1000 donde se aprecian las bandas de laminación.



II. 4.2. Probeta n° 1 imagen de superficie (MEB) a X 1000 con exceso de ataque para revelar las bandas de laminación.

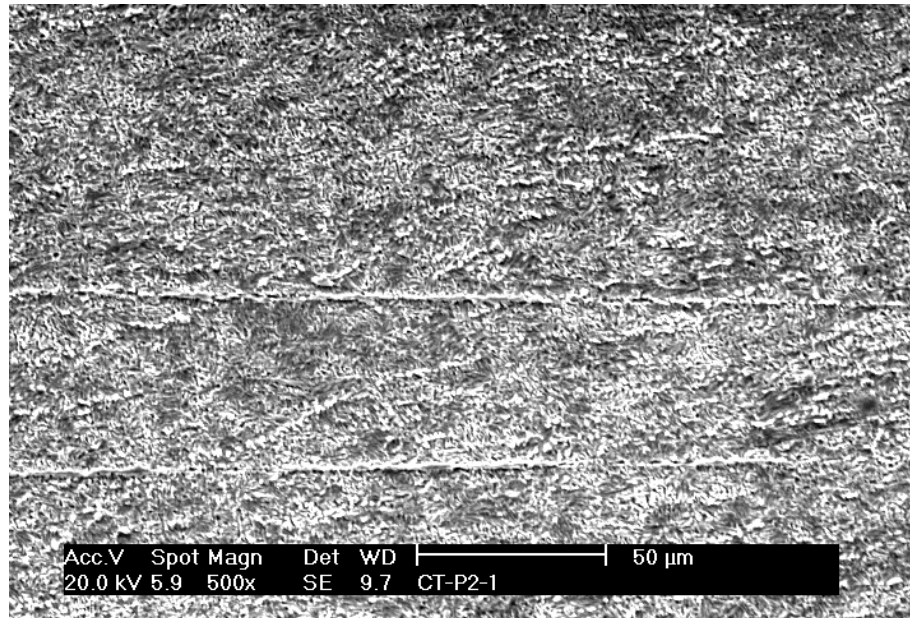
La ilustración 4.3. corresponde a una micrografía obtenida en microscopio óptico de reflexión y revela la intensidad del proceso de laminación a que fue sometida la probeta 1. Se deduce que el proceso de laminación se produjo en varias etapas y en frío.



II. 4.3. Probeta n° 1 Imagen de microscopía óptica a X 100 donde se aprecia que el proceso de laminación se produjo en varias etapas y en frío.

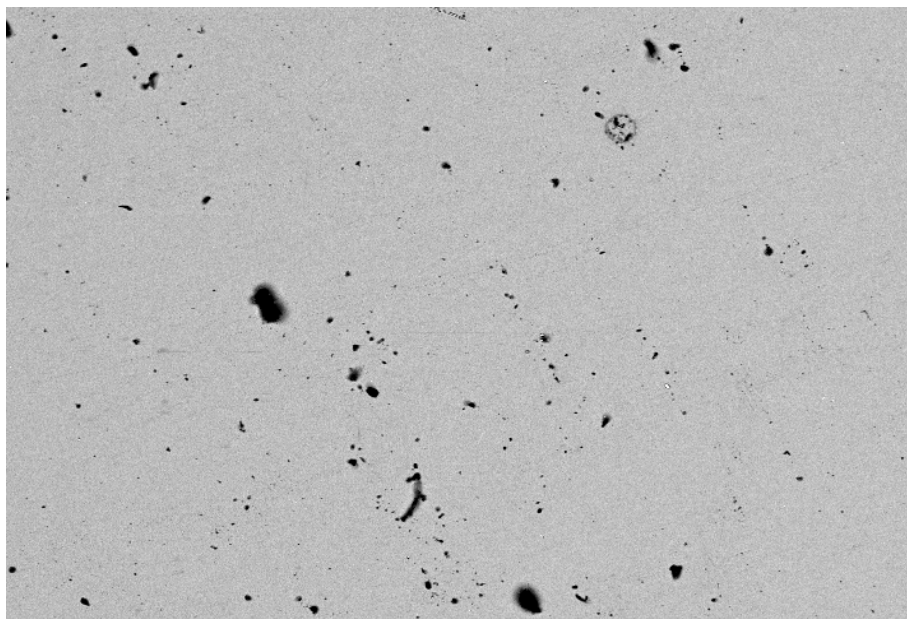
- **Probeta n° 2**

La ilustración 4.4. corresponde a una micrografía obtenida por MEB y se aprecian de forma clara dos bandas de laminación principales junto con otras de menor intensidad lo que da idea de un proceso de laminación en frío no muy intenso.



II. 4.4 Probeta n° 2 imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.5. corresponde a la microestructura de superficie obtenida por MEB y en ella se aprecian de forma clara los defectos o porosidades producidas por la extrusión en caliente y que están orientadas en la dirección de laminación. Los electrones retrodispersados revelan que no existen contaminantes o aleantes en la muestra.



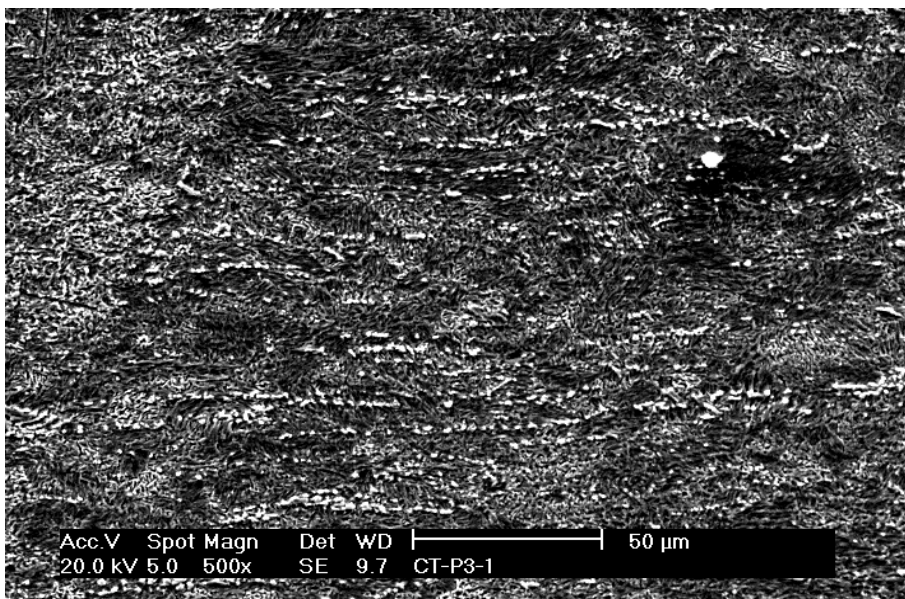
II. 4.5. Probeta n° 2. Imagen (MEB) de superficie a X 800.

La ilustración 4.6. muestra la microestructura que se obtiene mediante laminado en frío posterior a la extrusión en caliente. Como se observa no existe recristalización apreciable. Se aprecia una ligera porosidad repartida de forma uniforme por la muestra y que procede de la extrusión.



II. 4.6. Probeta n° 2. Imagen de microscopía óptica a X 100.

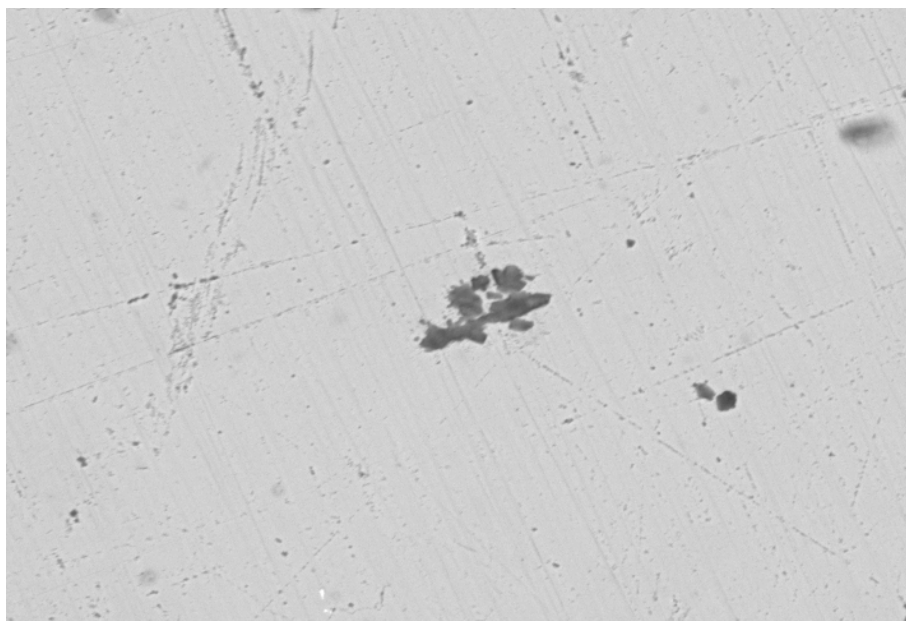
- **Probeta n° 3**



II. 4.7. Probeta n° 3. Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

En la ilustración Il. 4.7 obtenida por MEB, se aprecia la acción de un intenso proceso de laminado que produce bandas en la dirección de desplazamiento de la plancha. La superficie de la matriz está sobreatacada y no presenta inclusiones.

La ilustración 4.8. obtenida por MEB, muestra la pequeña porosidad alineada que se produjo en la extrusión en caliente y dos grandes manchas de color oscuro (obtenida con electrones retrodispersados) que corresponden a productos de corrosión de la matriz de zinc. El EDX no aporta información de la existencia de impurezas en la matriz.



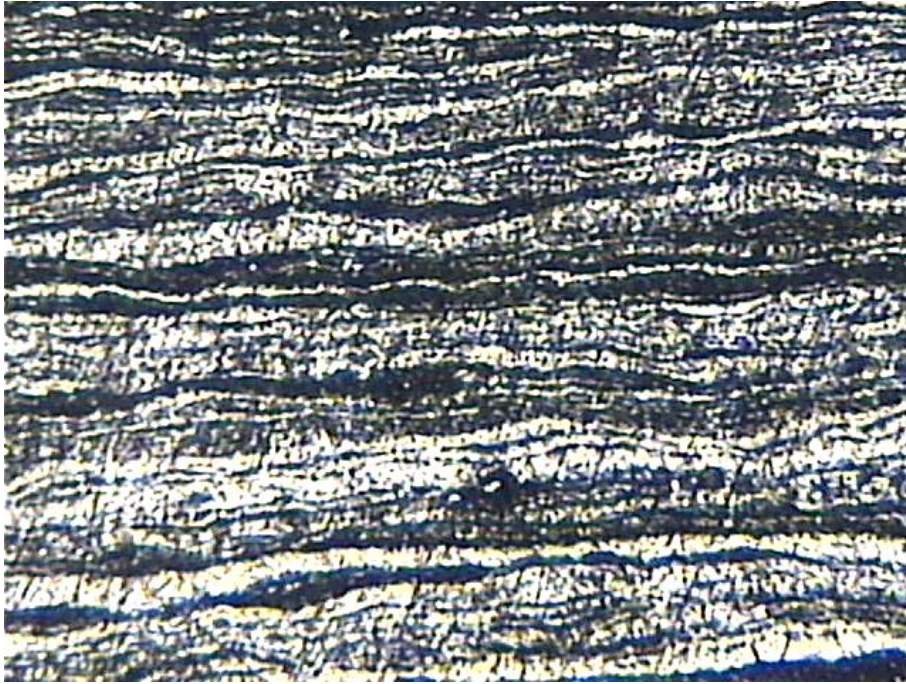
IL. 4.8. Probeta n° 3. Imagen (MEB) de superficie a X 800.

El resumen siguiente corresponde a la información obtenida del análisis semicuantitativo por EDX de la mancha negra y que como se intuye es óxido de zinc.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	5.30	18.60	0.0176	1.1795	0.2804	1.0026
ZnK	94.70	81.40	0.9352	0.9866	1.0008	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B		
O K	28.33	4.72	4.78	6.00		
ZnL	614.67	6.11	0.96	100.58		
ZnK	304.72	8.00	1.37	38.09		

La ilustración 4.9. obtenida por microscopía óptica presenta la microestructura de un corte transversal de la muestra, en ella se puede observar una estructura conformada por grandes bandas de laminación en frío, más próximas en la superficie de la plancha (parte superior de la ilustración), dispuestas de forma

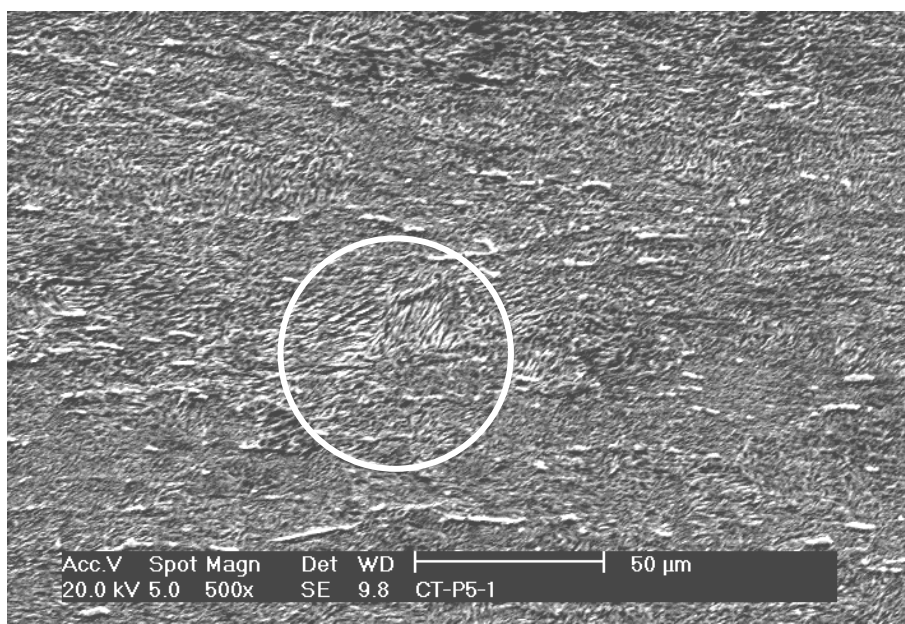
paralela y en la dirección del laminado. La deformación plástica es muy intensa y en toda la matriz se aprecia la aplicación del tratamiento térmico de recocido.



II. 4.9. Imagen de microscopía óptica a X 100 de la P. 4

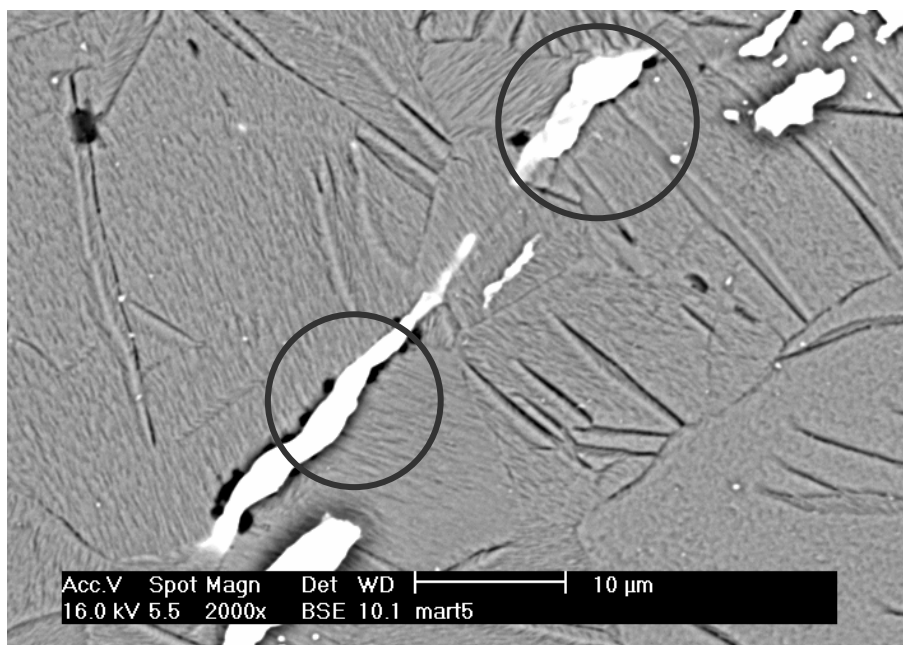
- **Probeta nº 5**

En la ilustración 4.10, obtenida por MEB se aprecian bandas de laminación paralelas y discontinuas lo que hace disponer la existencia de maclas (ver círculo blanco) en sus edificios cristalinos.



II. 4.10. Probeta nº 5 imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

En la ilustración 4.11. obtenida por MEB de la superficie pulida de la plancha, se aprecia la existencia de un maclado importante en todos los cristales, lo que da idea de la importante deformación en frío a la que se sometió la plancha en el laminado. Se aprecia una reorientación de parte de los cristales en forma laminar bajo la acción de un esfuerzo constante. Se aprecia una ligera porosidad en la superficie de la muestra.



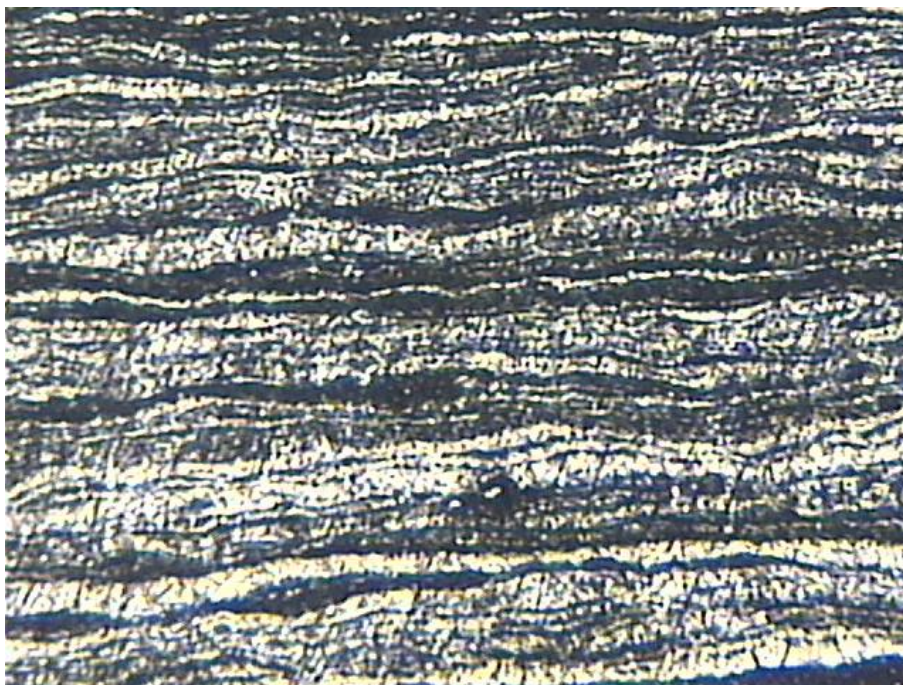
IL. 4.11. Probeta n° 5. Imagen (MEB) de superficie a X 2000.

También se aprecian manchas blancas (ver círculos negros) alineadas en la dirección de la laminación que según los difractogramas de la ilustración 4.11a, corresponden a partículas de plomo y fósforo inmersas en una matriz de zinc.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
ZnL	73.08	87.32	0.5569	1.0340	0.7369	1.0000
P K	1.09	2.75	0.0074	1.1890	0.5719	1.0001
PbM	25.15	9.48	0.1837	0.8343	0.8753	1.0000
SnL	0.68	0.44	0.0054	0.9197	0.8769	1.0000
Total	100.00	100.00				

II 4.11.a. Difractograma de la muestra 5

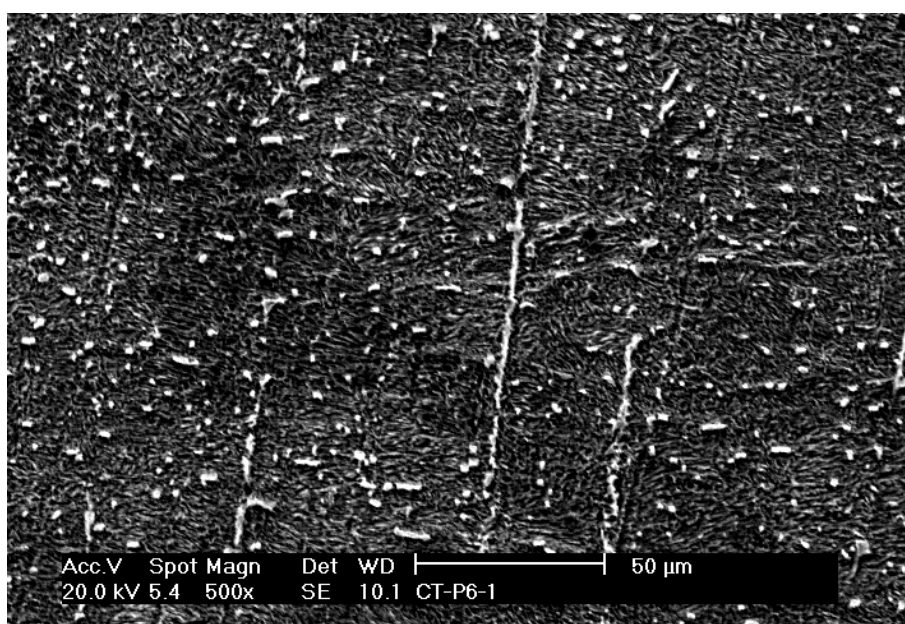
La ilustración 4.12. es la microestructura obtenida por microscopía óptica de un corte transversal de la muestra 5 donde se aprecian finas bandas de deformación discontinuas debido a la importancia del maclado en la plancha.



II. 4.12. Probeta de la muestra 5. Microscopía óptica a X 100.

- **Probeta nº 6**

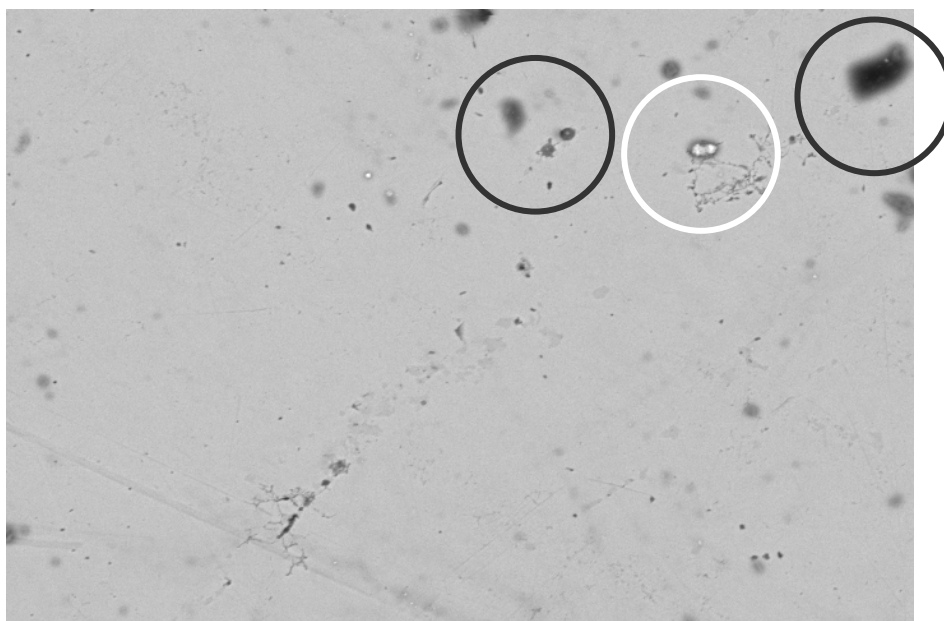
En la ilustración 4.13. aparece la microestructura obtenida por MEB de un corte transversal de la plancha.



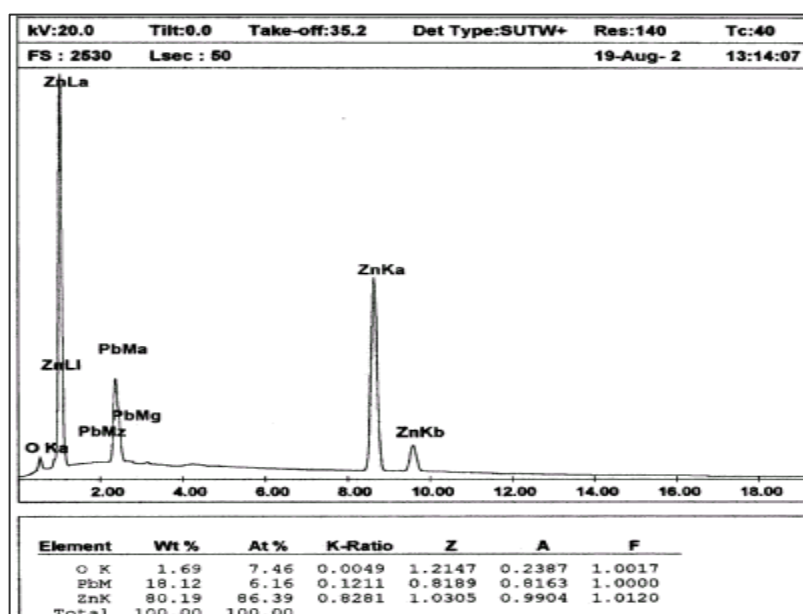
II. 4.13. Probeta nº 6. Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

En ella se observa una microestructura donde las bandas de laminación están redondeadas por el tratamiento térmico posterior a que se sometió la plancha. Sólo quedan dos vestigios de bandas en el centro de la matriz.

La ilustración 4.14. muestra la micrografía obtenida por MEB de la superficie, donde se aprecia una microporosidad producida en la extrusión en caliente. También se aprecian restos de corrosión como puntos negros (ver círculos negros) y contaminantes que aparecen como puntos blancos (círculo blanco) que la difracción de rayos X (II 4.14 a) revela como partículas de plomo.



II. 4.14. Probeta n° 6. Imagen (MEB) de superficie a X 800.



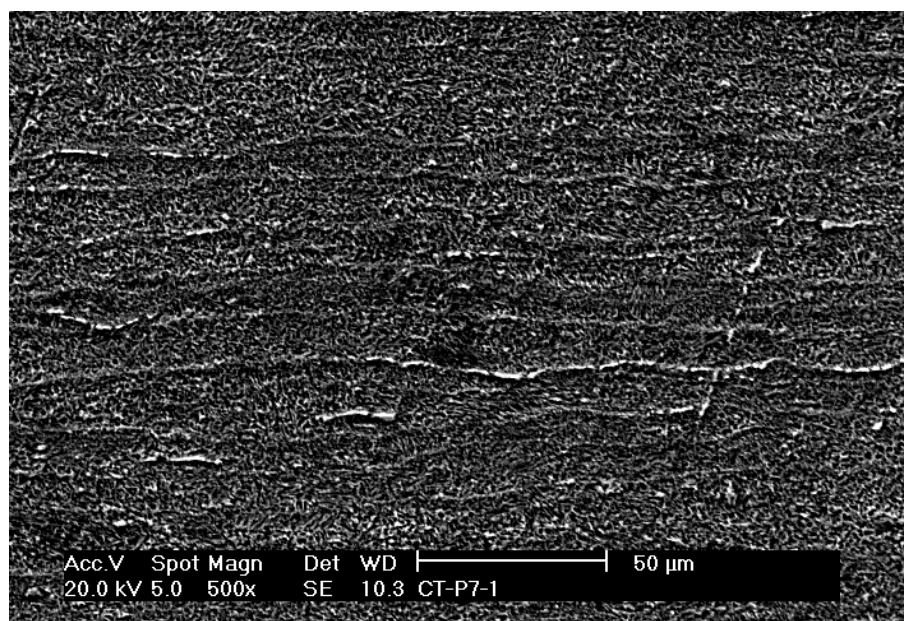
II. 4.14.a Difractograma de impurezas de la muestra 6

La ilustración 4.15. representa la microestructura obtenida por microscopía óptica de la muestra, donde se aprecia que la extrusión en caliente produjo una importante homogeneización y una ligera recrystalización. La existencia de laminado en frío se pone de manifiesto por las bandas de deslizamiento de pequeño tamaño y dispuestas en haces paralelos en el interior de algunos cristales.



II. 4.15. Probeta nº 6. Imagen de microscopía óptica a X 100.

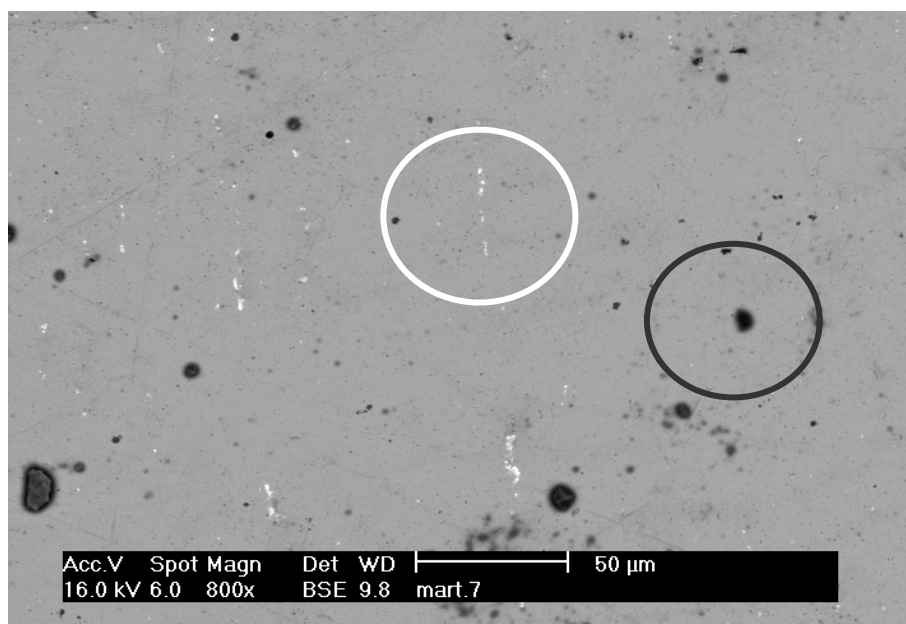
- **Probeta nº 7**



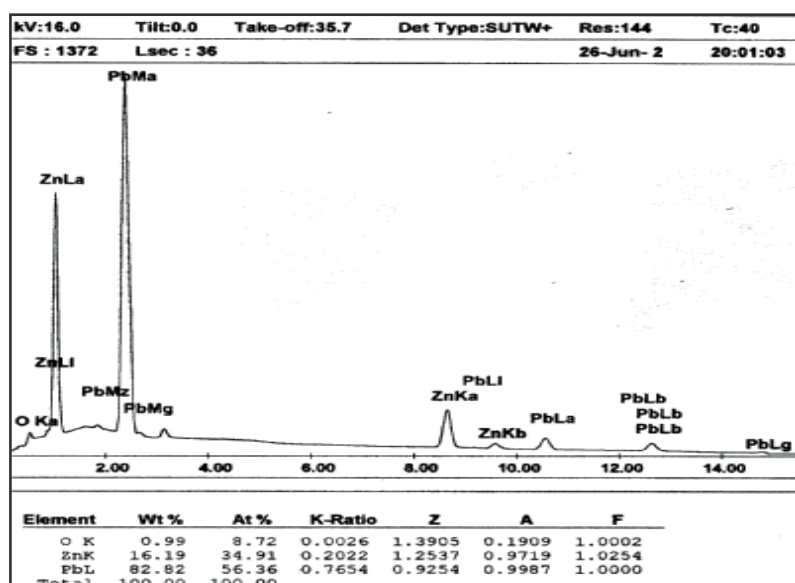
II.4.16. Probeta nº 7 . Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.16. muestra un corte transversal de la plancha 7 donde se aprecia el efecto producido por la acción de un importante tratamiento mecánico de laminación en frío, apareciendo bandas paralelas de laminación en toda la matriz.

La ilustración 4.17. corresponde a una micrografía de superficie de la plancha nº 7. Presenta la existencia de zonas de oxidación como puntos negros (ver círculo negro) y de elementos contaminantes de color blanco (ver círculo blanco) que están alineados en la dirección de la extrusión en caliente. Su composición según difracción de rayos X (ver IL 4.17 a) es plomo puro.

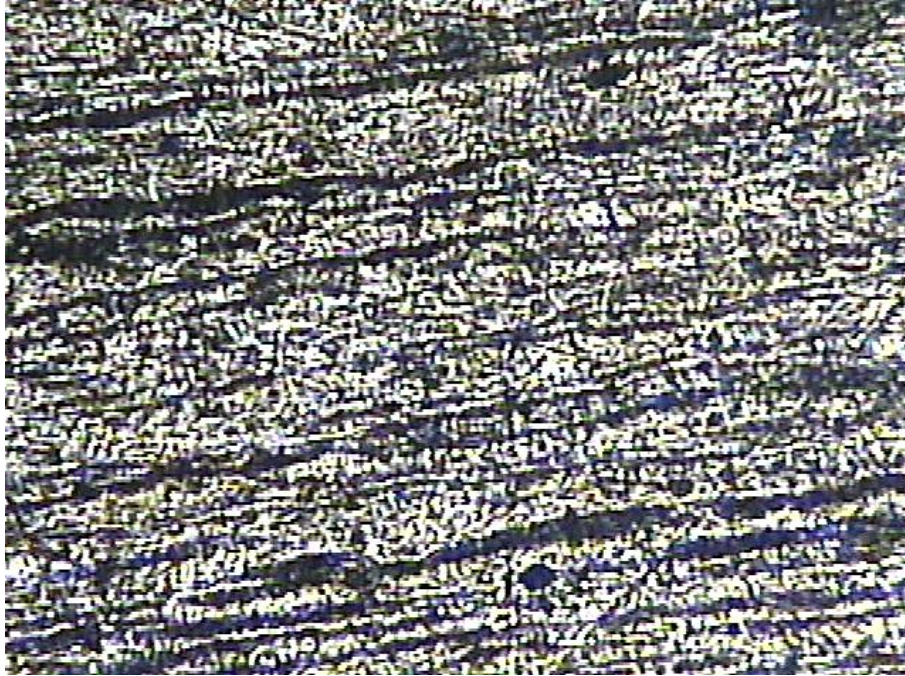


II. 4.17. Probeta nº 7 Imagen (MEB) de superficie a X 800.



II. 4.17.a Difractograma de la muestra 7

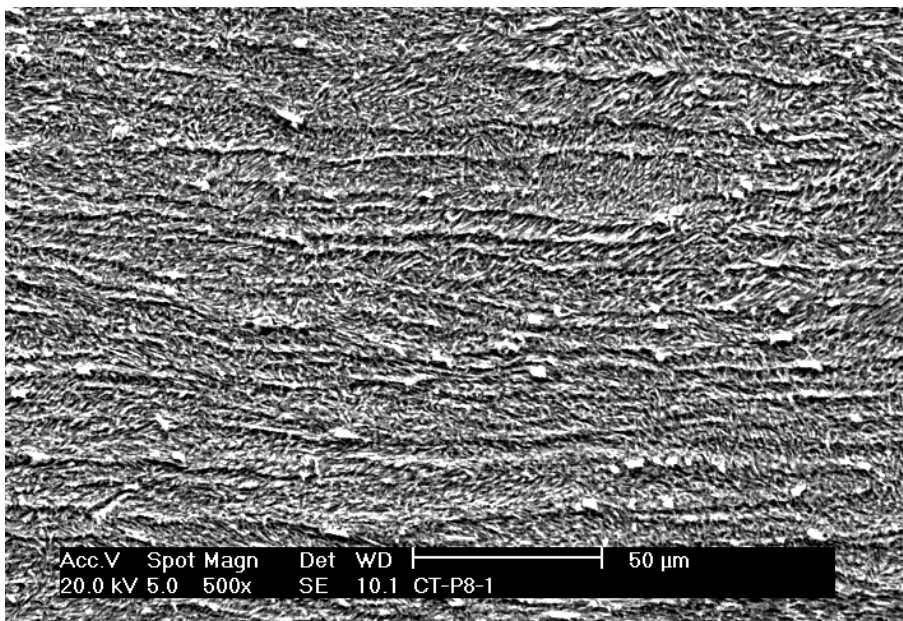
La ilustración 4.18 representa un corte transversal de la plancha nº 7. En ella se observa la existencia de bandas de laminación perfectamente alineadas y que se corresponden con un tratamiento termomecánico intermedio.



IL. 4.18. Probeta nº 7. Imagen (MEB) de microscopía óptica a X 100.

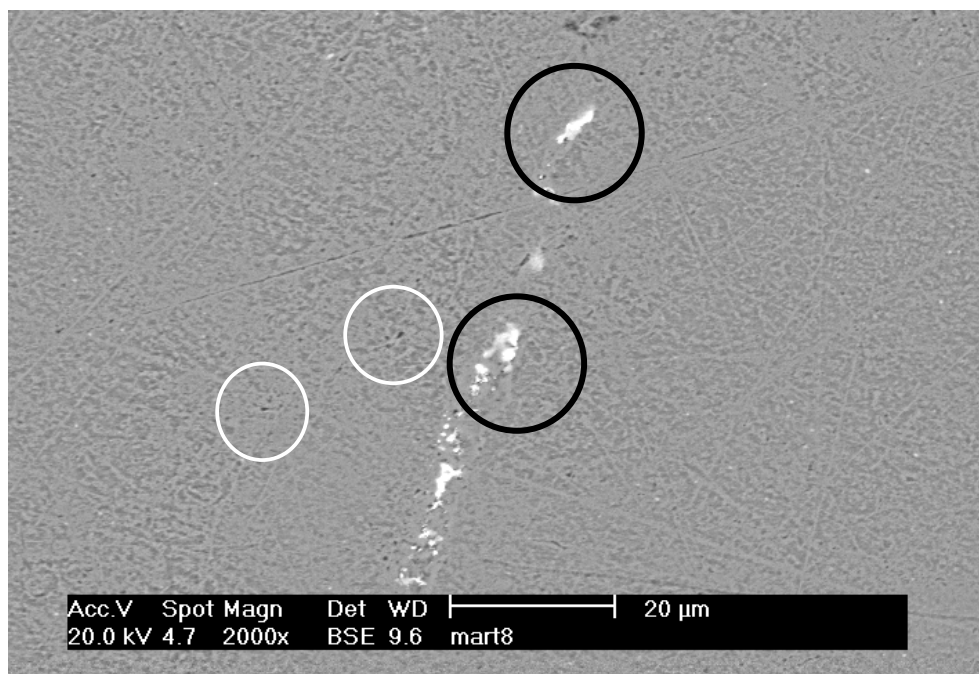
- **Probeta nº 8**

La ilustración 4.19 corresponde a la microestructura de un corte transversal de la muestra 8.

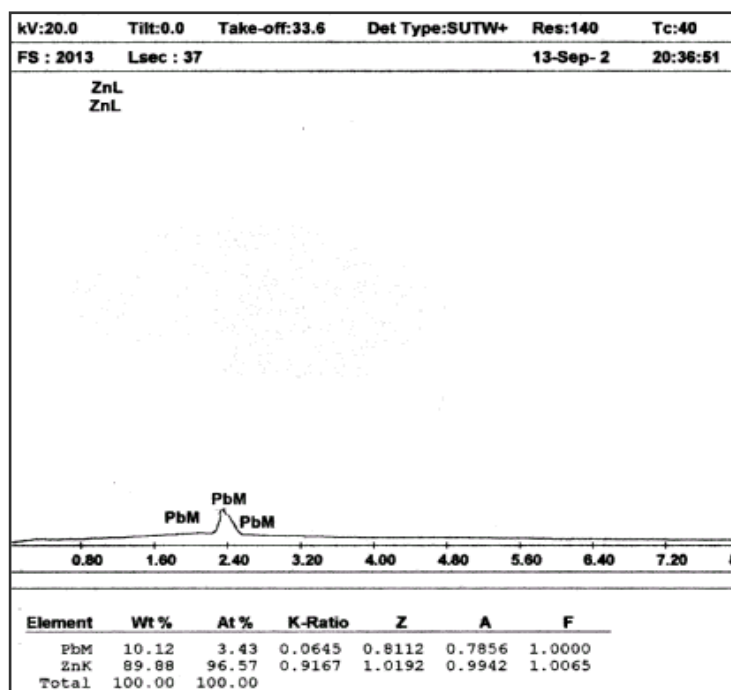


IL. 4.19. Probeta nº 8. Imagen de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.20. corresponde a una microestructura de la superficie de la muestra 8 donde se aprecia que la microporosidad de la extrusión es prácticamente inexistente (ver círculos blancos). Se aprecia la presencia de partículas de plomo (ver difractograma II 4.20 a) alineadas en la dirección de la extrusión en caliente (ver círculo negro).

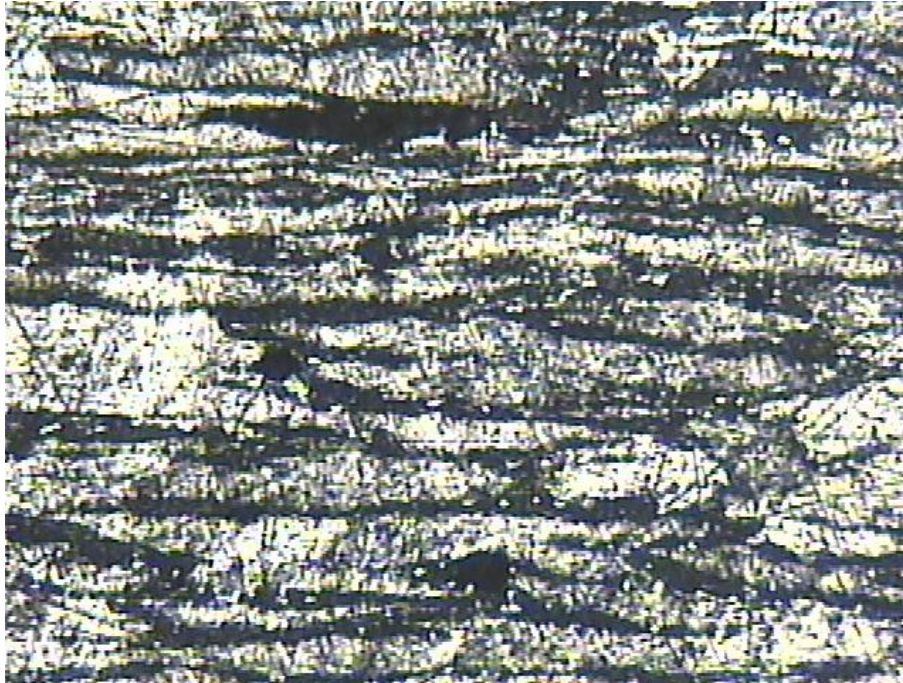


II.4.20. Probeta n° 8. Imagen (MEB) de superficie a X 2000.



II. 4.20.a Difractograma de las zonas marcadas de la muestra 8

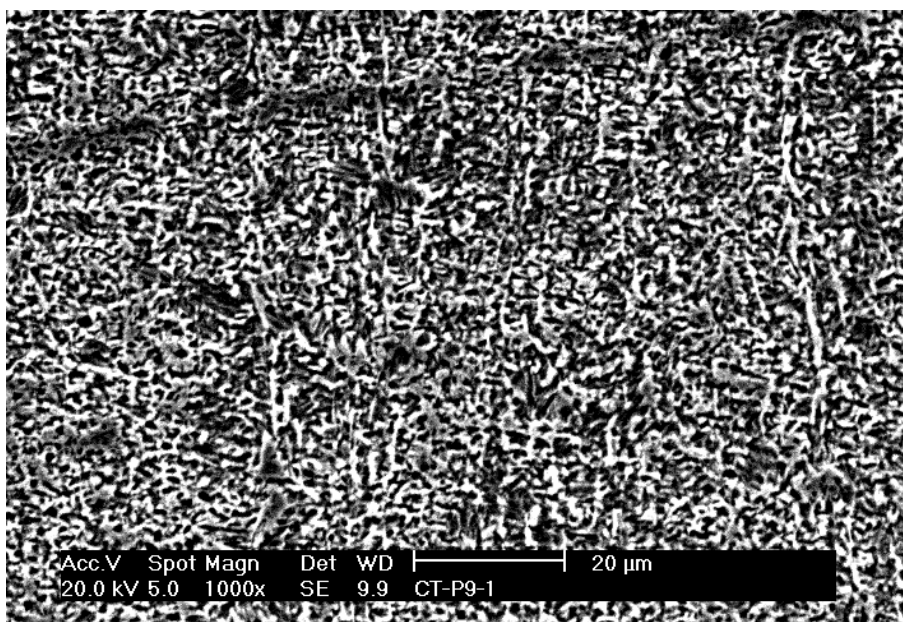
La ilustración 4.21 corresponde la micrografía de un corte transversal de la muestra nº 8. Revela la existencia de bordes de deformación, producidos por laminación severa.



II. 4.21. Probeta nº 8. Imagen de microscopía óptica a X 100.

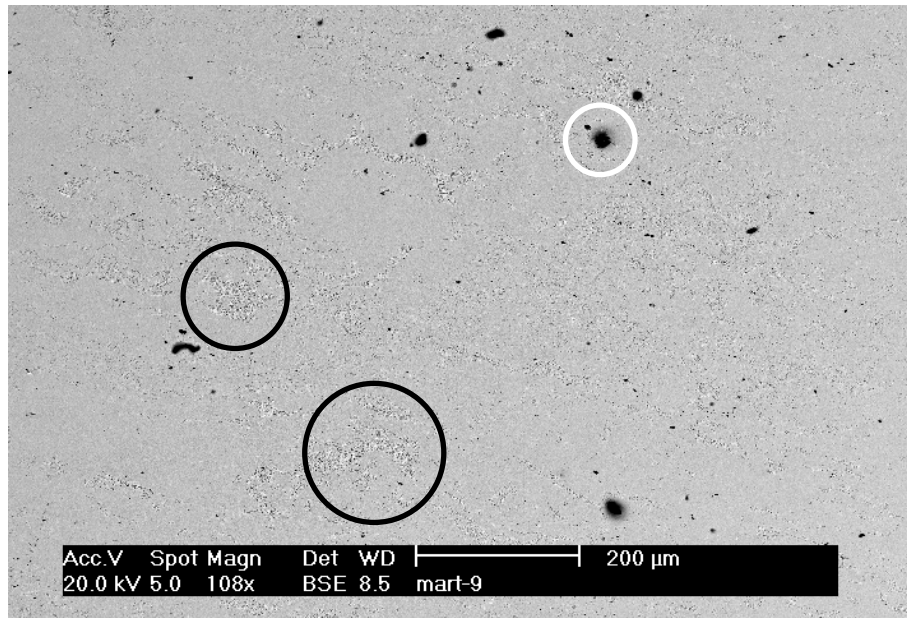
- **Probeta nº 9**

La ilustración 4.22 es la micrografía de superficie correspondiente a la plancha nº 9. Las bandas de deformación producidas en el laminado son finas y poco apreciables por el severo ataque a que se sometió la muestra. No se aprecian contaminantes metálicos en la matriz.



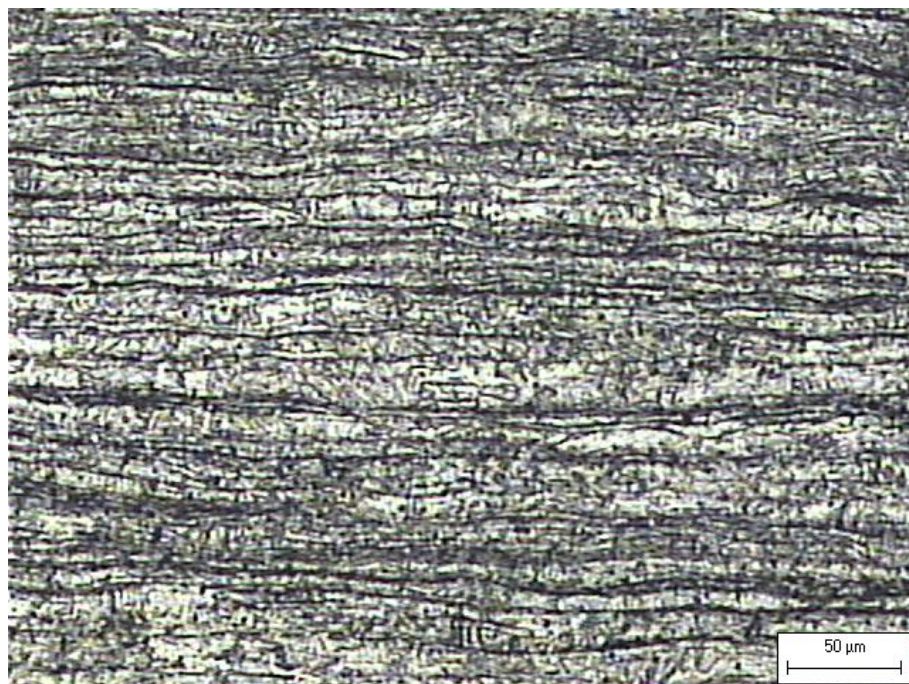
II. 4.22. Probeta nº 9. Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.23. es la micrografía de superficie que corresponde a la plancha nº 9. Se aprecia la existencia de pequeñas regiones donde existe óxido de zinc (ver círculo blanco) y grandes extensiones ocupadas por microporosidad (círculos negros) producida en la extrusión en caliente. No existen contaminantes metálicos en la matriz como detectan los electrones retrodispersados.



II. 4.23. Probeta nº 9. Imagen (MEB) de superficie a X 108.

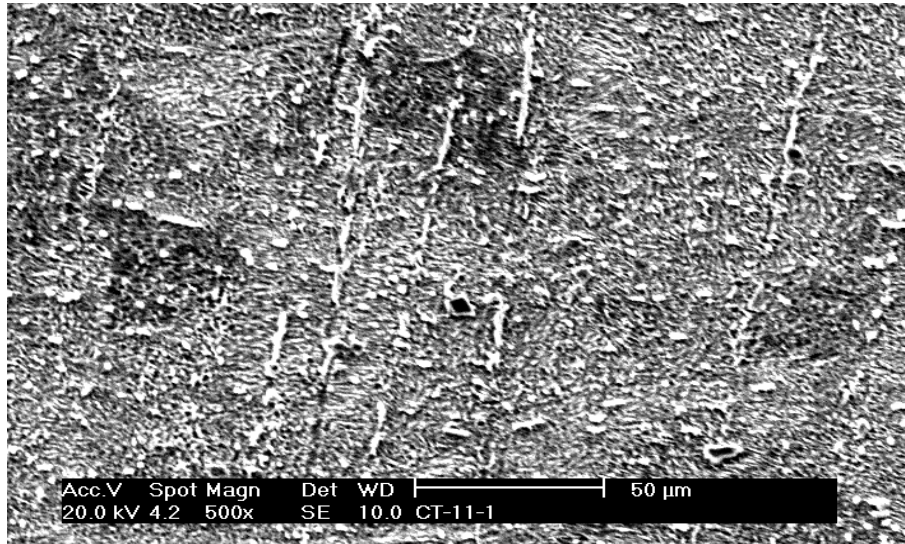
La ilustración 4.24. representa la microestructura de un corte transversal de la muestra nº 9. Es perfectamente visible la estructura laminada en frío utilizando ciclos sucesivos de laminación y poco severos. No se aprecia la existencia de maclas importantes.



II. 4.24. Probeta nº 9. Imagen de microscopía óptica a X 100.

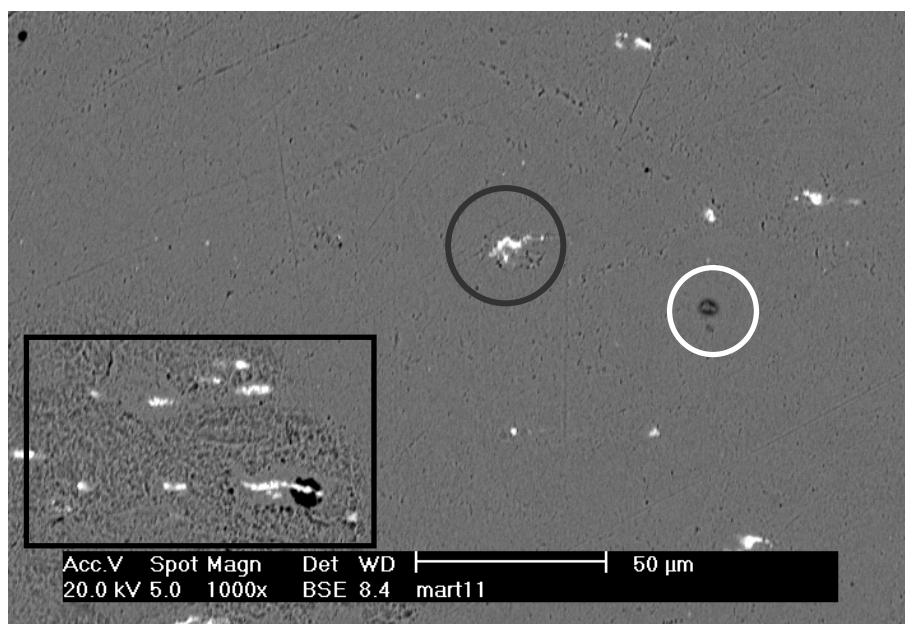
Probeta n° 11

La ilustración 4.25. corresponde a una micrografía obtenida por MEB de un corte transversal de la plancha 11. En ella se aprecia la existencia de bandas de laminación paralelas que corresponden a un proceso mecánico de laminación severo.

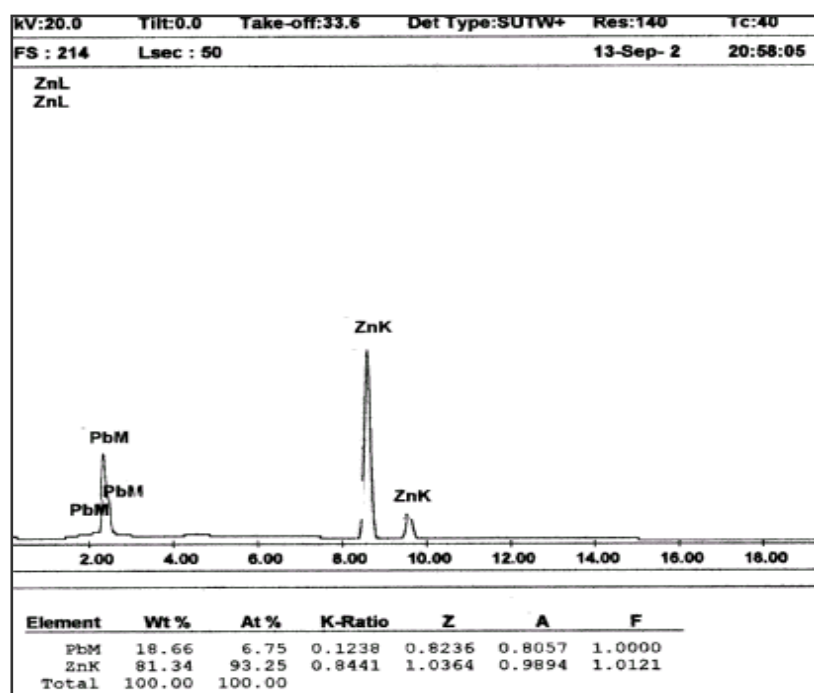


II. 4.25. Probeta n° 11. Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.26. corresponde a la micrografía MEB de superficie de la muestra n° 11. Se aprecia una matriz que presenta zonas de corrosión (círculo blanco) alternadas con grandes zonas de microporosidad producida en la extrusión en caliente (rectángulo negro). También se observa la presencia de contaminantes de aspecto blanquecino (ver difractograma IL 4.26 a) alineados en la dirección del laminado (círculo negro) y que como en los casos anteriores corresponde a plomo.

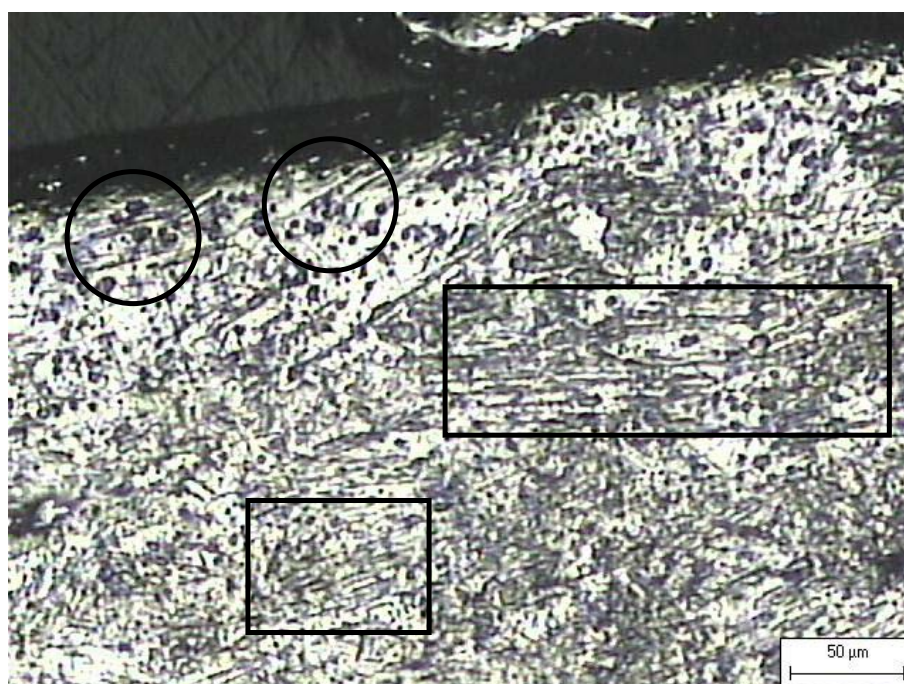


II. 4.26. Probeta n° 11. Imagen (MEB) de superficie a X 1000.



II. 4.26.a Difractograma de las zonas marcadas de la muestra 11

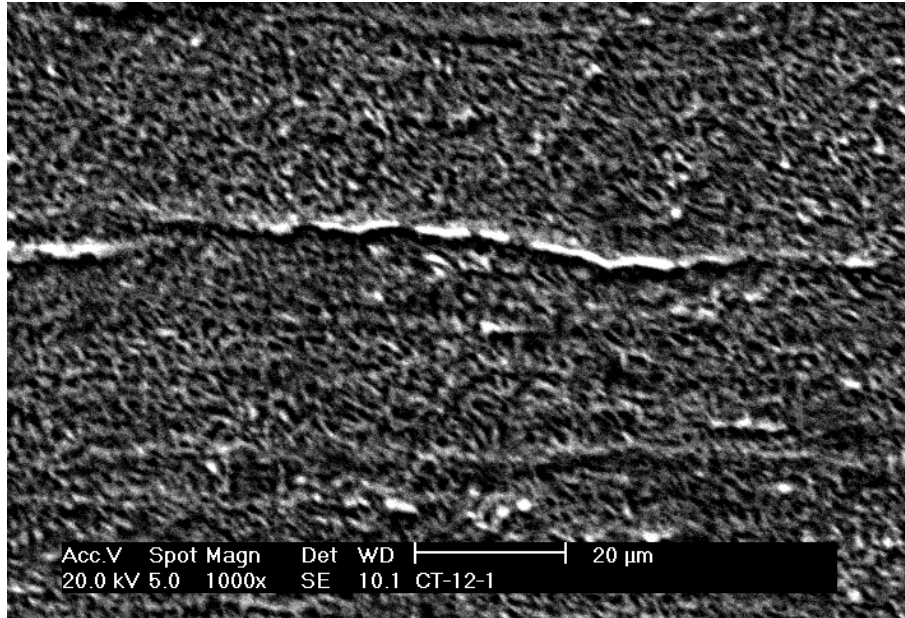
La ilustración nº 4.27 muestra la estructura obtenida por microscopía óptica de un corte transversal de la probeta nº 11. Se aprecia la existencia de zonas deformadas en la laminación con maclas (ver rectángulo negro) y regiones donde abunda la microporosidad que están próximas al borde (círculos negros)



II. 4.27. Probeta nº 11. Imagen de microscopía óptica de corte transversal a X 100.

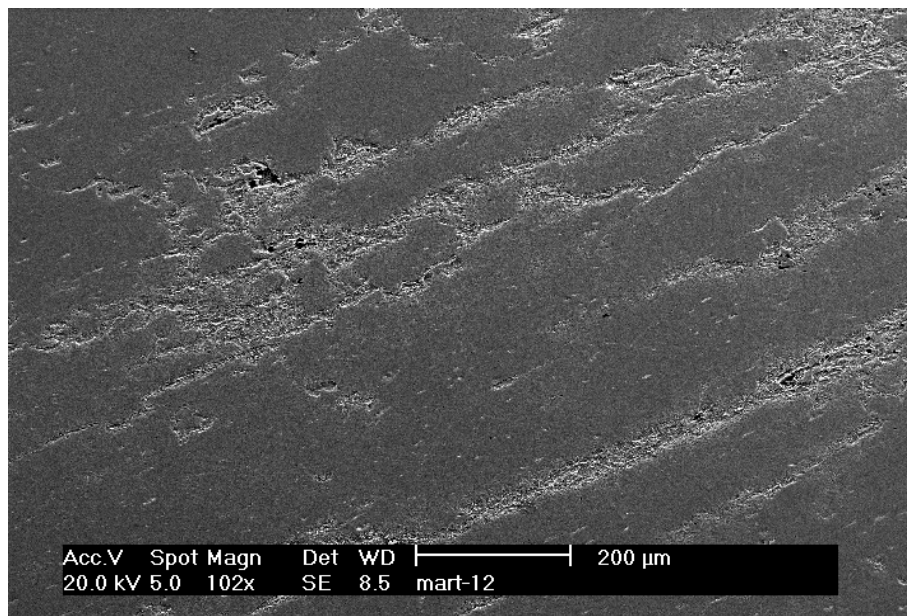
- **Probeta n° 12**

La ilustración 4.28 representa la microestructura de una corte transversal de la muestra 12. En ella se aprecia la existencia de bandas de laminación continuas y severas. No se detecta la presencia de elementos contaminantes.



IL. 4.28. Imagen (MEB) de corte transversal a X 500.

La ilustración 4.29. representa la microestructura de superficie de la probeta 12. En ella se aprecia la existencia de bandas de laminación de gran tamaño y perfectamente alineadas. Esto sugiere un proceso de laminación en frío severo.



IL. 4.29. Probeta n° 12. Imagen (MEB) de superficie a X 102.

La ilustración 4.30. es la microestructura de un corte transversal de la plancha 12 realizada mediante microscopía óptica. En ella se aprecia la existencia de bandas

de laminación de gran tamaño y perfectamente alineadas. Esto sugiere un proceso de laminación en frío severo.



IL. 4.30. Probeta nº 12. Imagen de microscopía óptica a X 100.

4.1.1. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).

Los resultados obtenidos en este ensayo aparecen reflejados en la tabla 4.I. Como se puede apreciar en esta tabla resumen se analizaron 12 elementos (máxima resolución del equipo disponible) además del zinc.

La información que proporciona la tabla se puede resumir en los siguientes puntos:

- El hierro es un elemento que está presente en todas las muestras aunque en forma relevante solo en la P. 2.
- El aluminio solo está presente en forma relevante en la P. 6
- El cobre solo está presente en forma relevante en P. 1, P. 2, P. 3 y P. 9
- El magnesio se encuentra en la P. 6
- El plomo en la P. 5, P. 7 y de forma muy importante en la P. 11 y P. 12.

Los demás elementos se encuentran en cantidades tan pequeñas que no se tendrán en cuenta por su influencia en las propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la corrosión.

Como resumen podríamos decir que las dos probetas que tienen una proporción mas elevada de elementos aleantes son la P11 y P12. El contenido solo de plomo

en ambas en solución sólida es importante, lo cual hace prever una mejora de las propiedades mecánicas en detrimento de su comportamiento frente a la corrosión.

El resto de las muestras tienen pocos elementos en solución sólida por lo que no se las considerará fuertemente aleadas.

Tabla 4.I Relación de elementos químicos presentes en las muestras ensayadas

	Zinc 99,9% Merck	Zinc española	P.1 Coral
Zn (%)	99 ± 3	99 ± 3	100 ± 3
Al (µg g ⁻¹)	< 10	< 10	29.3 ± 0.9
Cd (µg g ⁻¹)	< 4	8.25 ± 0.17	< 4
Cr (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Cu (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	1342 ± 20
Fe (µg g ⁻¹)	9,2 ± 0,3	32 ± 1	34 ± 1
Mg (µg g ⁻¹)	< 4	8 ± 0,2	< 4
Mn (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Ni (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Pb (µg g ⁻¹)	<10	180 ± 2	32 ± 1
Si (µg g ⁻¹)	<10	<10	25 ± 1
Sn (µg g ⁻¹)	<10	<10	<10
Ti (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	423 ± 6

	P.2 Silla	P.3 Bodegón	P.5 Vieja y niña
Zn (%)	101 ± 3	101 ± 3	101 ± 3
Al (µg g ⁻¹)	36 ± 1	28.5 ± 1	45 ± 1
Cd (µg g ⁻¹)	< 4	<4	1480 ± 15
Cr (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Cu (µg g ⁻¹)	1335 ± 20	1339 ± 20	47 ± 1
Fe (µg g ⁻¹)	317 ± 5	28,4 ± 0,8	131 ± 4
Mg (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	7,1 ± 0,2
Mn (µg g ⁻¹)	4,7 ± 0,2	< 4	< 4
Ni (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Pb (µg g ⁻¹)	32,4 ± 0,7	31,5 ± 1	3300 ± 50
Si (µg g ⁻¹)	< 10	< 10	16.3 ± 0.8
Sn (µg g ⁻¹)	< 10	< 10	< 10
Ti (µg g ⁻¹)	425 ± 6	424 ± 6	< 4

	P.6 Tauromaquia	P.7 Accidente	P.8 Abstracto
Zn (%)	101 ± 3	102 ± 3	101 ± 3
Al (µg g ⁻¹)	775 ± 8	< 10	< 10
Cd (µg g ⁻¹)	9,4 ± 0,2	1470 ± 20	1510 ± 20
Cr (µg g ⁻¹)	17 ± 2	< 4	< 4
Cu (µg g ⁻¹)	< 4	57 ± 1	22.5 ± 0.4
Fe (µg g ⁻¹)	18.8 ± 0.5	84 ± 2	165 ± 5
Mg (µg g ⁻¹)	433 ± 5	< 4	5,2 ± 0,1
Mn (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Ni (µg g ⁻¹)	< 4	< 4	< 4
Pb (µg g ⁻¹)	< 10	2430 ± 40	2590 ± 40
Si (µg g ⁻¹)	< 10	< 10	< 10
Sn (µg g ⁻¹)	< 10	< 10	< 10
Ti (µg g ⁻¹)	16 ± 2	< 4	< 4
	P.9 Pescaditos	P.11 Goñi	P.12 Goñi 3,8 g
Zn (%)	100 ± 3	99 ± 3	99 ± 3
Al (µg g ⁻¹)	16.8 ± 0.5	< 10	< 10

Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 4	1142 ± 11	756 ± 8
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 4	< 4	< 4
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1560 ± 20	19.3 ± 0.3	< 4
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	121 ± 3	182 ± 5	177 ± 5
Mg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$9,3 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,1$	< 4
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 4	< 4	< 4
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 4	< 4	< 4
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	19 ± 1	10700 ± 100	9670 ± 70
Si ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 10	< 10	< 10
Sn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	< 10	< 10	< 10
Ti ($\mu\text{g g}^{-1}$)	740 ± 10	< 4	< 4

4.2 Ensayos mecánicos

Las propiedades mecánicas de cualquier material están íntimamente relacionadas con la composición química, tamaño, forma y distribución de las fases presentes en la microestructura. Todo ello junto el estudio metalográfico y la determinación de las características mecánicas básicas, hacen que el material quede perfectamente caracterizado.

La determinación básica de las propiedades ingenieriles de un material en concreto quedan determinadas cuando este se somete al ensayo de tracción uniaxial. Este ensayo permite el cálculo del módulo de elasticidad, límite elástico, resistencia, tenacidad, alargamiento y extricción. Para terminar la total caracterización mecánica se procede al cálculo de la dureza.

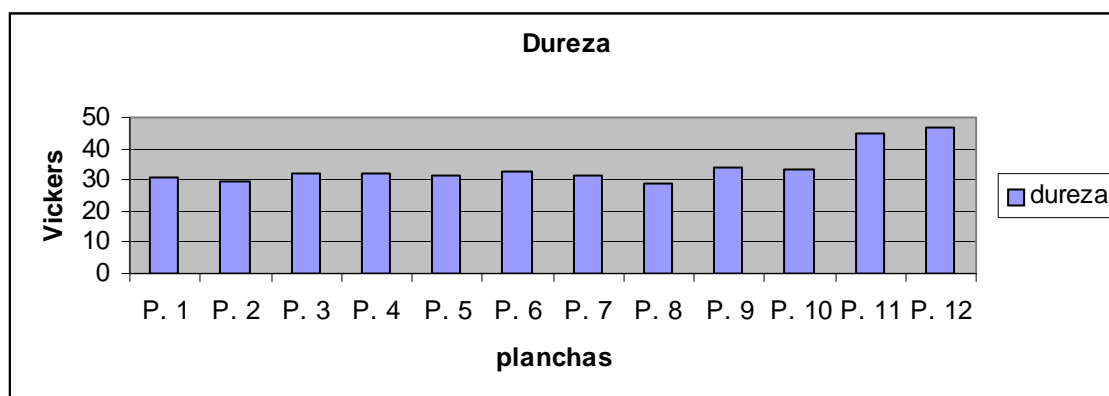
4.2.1. Resultados dureza

Los resultados de dureza Vickers obtenidos para todas las muestras aparecen reflejados en la tabla 4.II.

Tabla 4.II. Resultados obtenidos del ensayo de dureza Vickers para todas las muestras

P 1	32.31	31.24	32.31	29.97	31.78	30.28	32.13	31.78	27.41	30.28
P 2	28.35	27.94	29.36	29.36	29.51	32.6	29.97	29.36		
P 3	31.6	31.09	32.49	33.24	30.28	29.81	32.31	31.78	33.63	
P 4	28.92	34.02	26.29	28.49	35.7	29.36	39.6	33.63	32.13	33.24
P 5	29.97	31.43	30.93	32.13	30.93	32.49	32.49	30.93	30.93	30.93
P 6	32.31	32.49	33.24	33.05	31.43	33.24	31.78	33.05	31.6	32.13
P 7	32.86	31.43	32.86	31.6	30.9	31.09	31.6	30.44	31.09	33.05
P 8	32.49	27.54	28.92	28.77	30.28	28.21	27.41	28.77	28.77	28.92
P 9	32.86	41.91	35.05	33.24	32.86	33.63	32.49	31.60	32.49	32.13
P 10	30.6	35.7	33.24	32.41	36.15	33.24	31.78	32.49	34.63	33.24
P 11	43.82	46.27	43.16	45.54	44.84	44.49	55.62	47.02	55.09	45.54
P 12	48.2	44.8	49.94	45.9	47.8	26.29	34.43	55.09	47.02	45.19

Una vez obtenida la media de todos los valores que figuran en la tabla 4.II. se procedió a representarlos en un diagrama de bloques que es el que figura en la Ilustración. 4.31.



IL. 4.31. Valores medios de dureza de las distintas planchas

Como se deduce del diagrama, los valores mas altos de dureza obtenidos corresponden a las planchas 11 y 12. Esto era de esperar ya que son las planchas con un contenido en aleantes mayor.

4.2.2. Resultados del ensayo de tracción

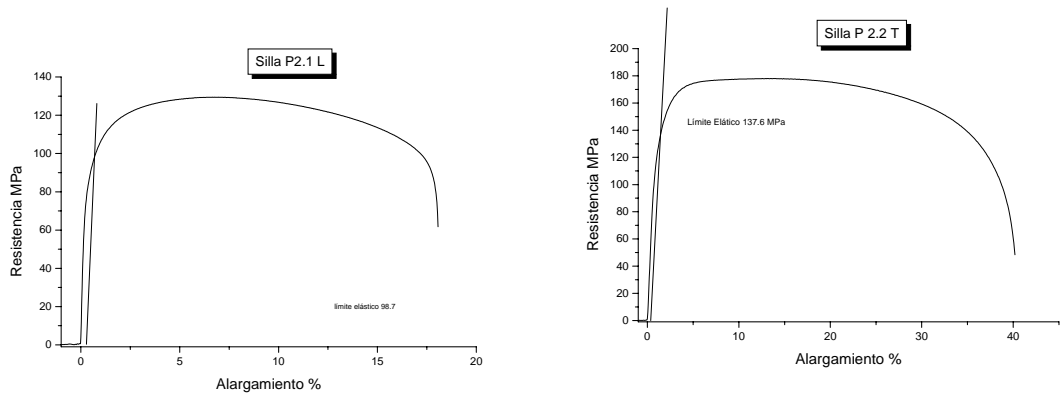
El ensayo que mejor refleja las propiedades ingenieriles de cualquier material es el ensayo de tracción. Por este motivo se le ha dado una gran importancia en este trabajo. Prueba de ello es el exhaustivo número de ensayos de este tipo a que se sometieron las planchas. Estos ensayos fueron realizados en dos sentidos de aplicación de la carga: longitudinal y transversal respecto a la dirección del laminado.

Se han realizado seis probetas de cada plancha mecanizadas bajo la Norma ASTM—A370, tres de cada una en sentido transversal y tres en sentido longitudinal.

El gran número de ensayos efectuados se justifica por la difícil caracterización de las muestras de partida, dado que son químicamente muy parecidas y que las mayores diferencias entre ellas son debidas al método de fabricación aplicado, en concreto la extrusión en caliente y el laminado.

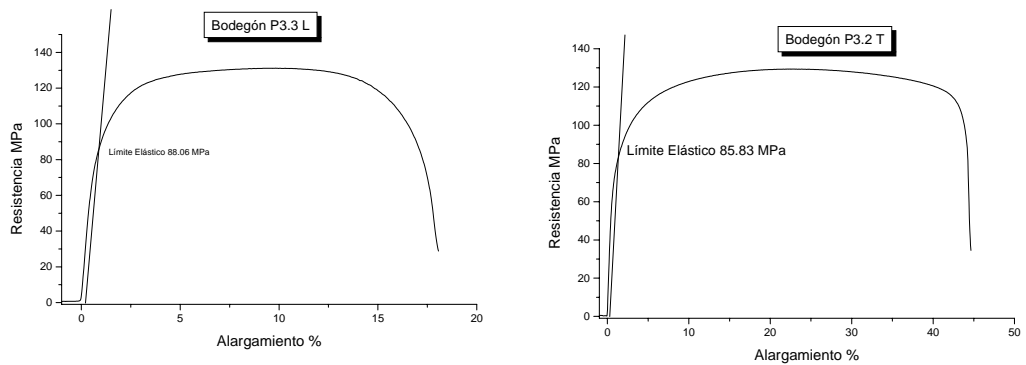
Los resultados obtenidos en dichos ensayos para todas las muestras, aparecen resumidos en la tabla 4.III, la cual se ha construido con la información suministrada por las gráficas resistencia-alargamiento contenidas en las ilustraciones 4.32 - 4.41.

Probeta n° 2



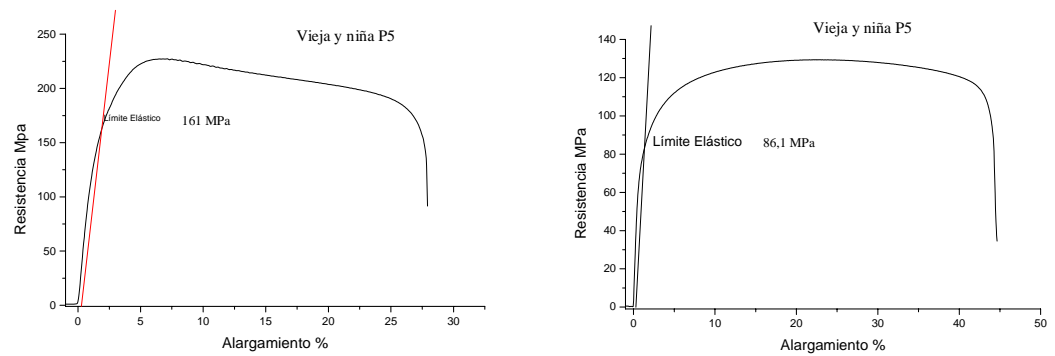
II.4.32. Serie de diagramas de tracción logitudinales y transversales de la plancha 2

Probeta n° 3



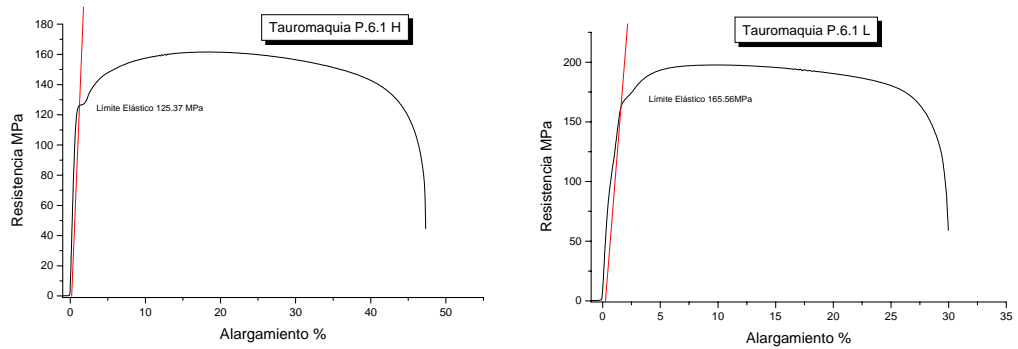
II.4.33. Serie de diagramas de tracción logitudinales y transversales de la plancha 3

Probeta 5



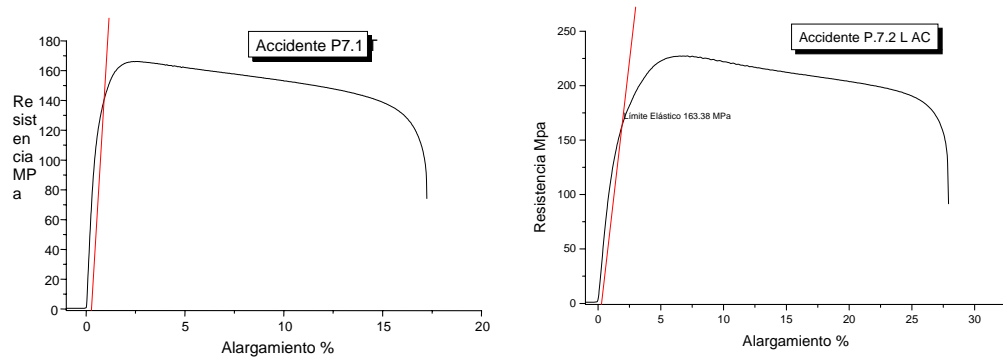
II.4.34. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 5

Probeta n° 6



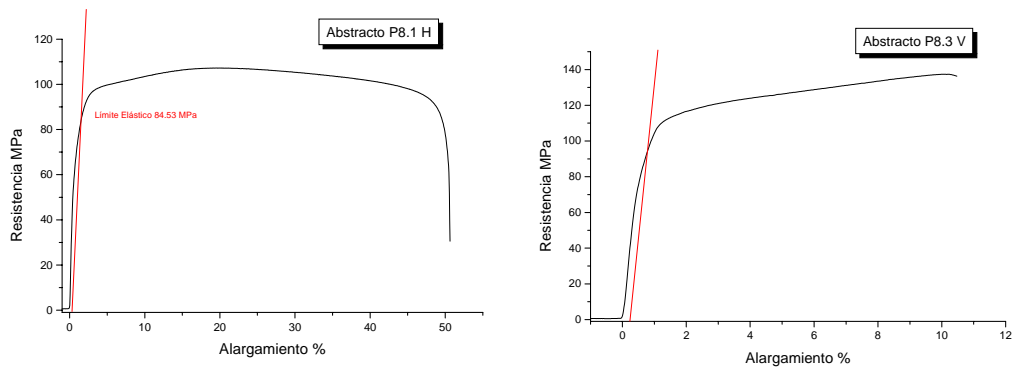
II.4.35. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 6

Probeta n° 7



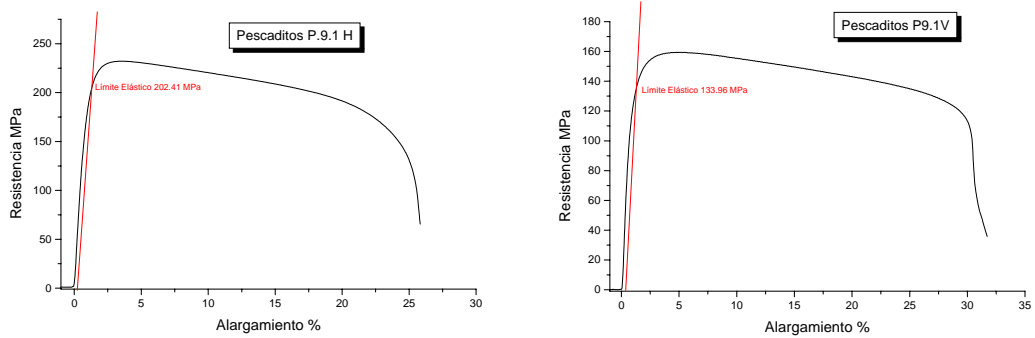
II.4.36. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 7

Probeta n° 8



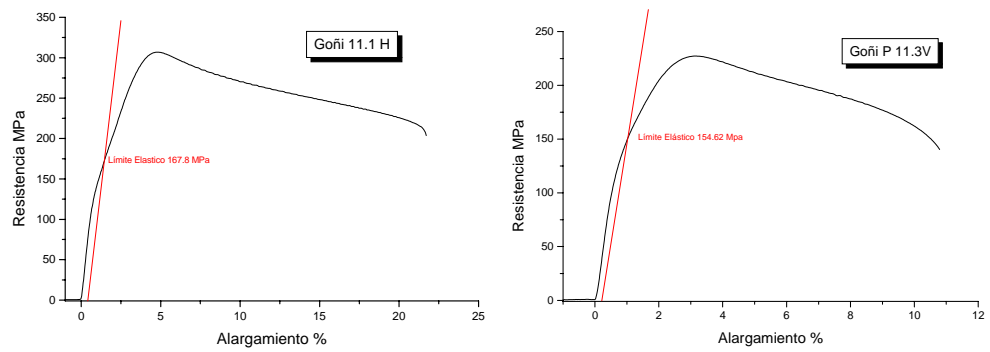
II.4.37. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 8

Probeta nº 9



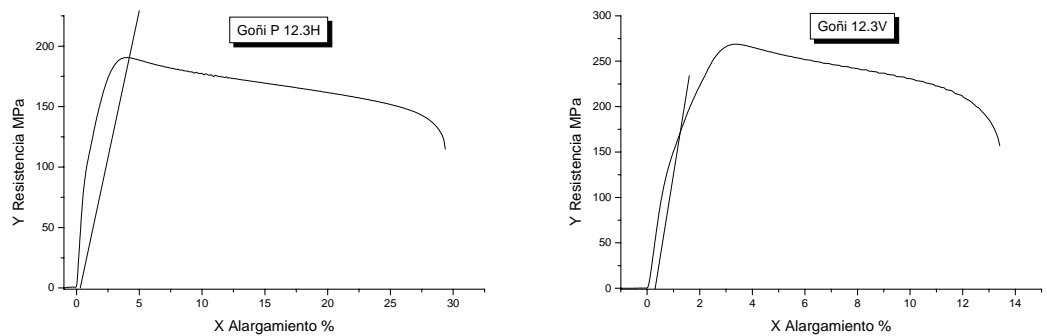
II.4.38. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 9

Probeta nº 11

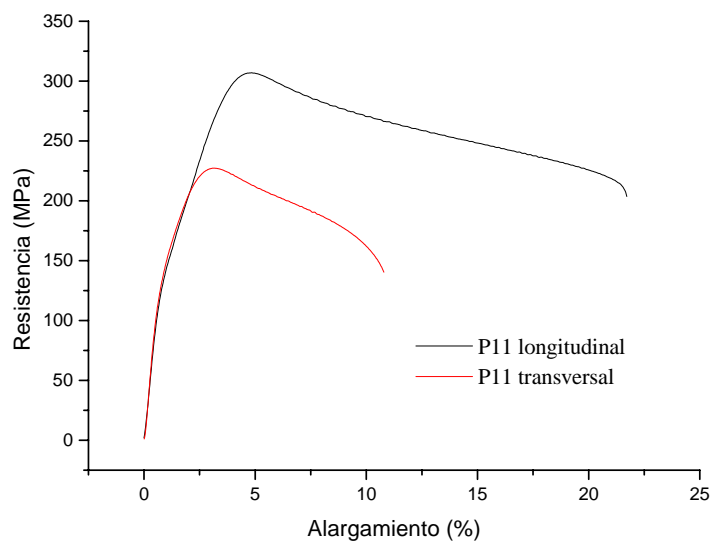


II.4.39. Serie de diagramas de tracción longitudinales y transversales de la plancha 11

Probeta nº 12



II. 4.40. Diagramas de tracción longitudinal y transversal de la plancha 12



II. 4.41. Diagrama de tracción comparativo entre las muestras longitudinal y transversal de la P. 11

Tabla 4.III. Resumen de valores medios obtenidos en los ensayos de tracción.

	Carga Máxima KN	Resistencia MPa	Estricción %	Alargamiento %	Límite Elástico MPa
P2 Silla L	1.66	128.59	75.4	49.64	89.13
P2 Silla T	2.27	177.51	76.73	114.25	132.18
P3 Bodegón L	1.77	130.22	71.78	22.5	96.5
P3 Bodegón T	1.64	128.55	71.46	44.24	82.96
P5 V. y niña L	2.25	161.92	17.23	6.67	161.45
P5 V. y niña T	1.69	123.69	63.54	37.37	85.2
P6 Tauromaq L	2.82	196.24	63.14	28.45	154.13
P6 Tauromaq T	2.36	161.29	69.64	46.58	123.53
P7 Accidente L	3.13	226.52	62.03	31.63	142.32
P7 Accidente T	2.22	158.37	51.16	18.83	123.53
P 8 AbstractoL	1.98	137.4	11.65	10.47	91.31
P 8 AbstractoT	1.48	105.9	64.17	52.66	79.09
P 9 PescaditoL	1.55	226.79	51.93	27.45	194.85
P 9 PescaditoT	0.99	154.15	59.38	21.49	126.53
P 11 Goñi L	4.2	305.07	56.95	12.97	167.8
P 11 Goñi T	3.03	227.17	58.84	18.43	144.47
P 12 Goñi L	3.91	268.65	53.59	10.94	151.71
P 12 Goñi T	2.9	191.22	66.13	32.13	134.88

A modo de resumen se puede resaltar que la plancha que presenta valores mas altos respecto al límite elástico tanto longitudinal como transversal es la 11 (167MPa-144MPa). En principio se justifican estos valores por el elevado índice de aleación que contiene. Pero este criterio se desvanece si tenemos en cuenta que la 12 está igualmente aleada y sus valores de límite elástico están descompensados (115MPa-154MPa). Por lo que el criterio del índice de aleación no se puede tener

en cuenta, solo la deformación mecánica por laminación en una o dos direcciones (uno o más ciclos).

Lo anteriormente citado se corrobora con las demás planchas. Por ejemplo la P6 presenta baja aleación y unos valores del límite elástico longitudinal y transversal elevados (154MPa-123MPa). Esto es debido a que fue sometida a un proceso de laminación severo y en dos ciclos.

4.2.3. Resultados del ensayo de desgaste

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos mediante microscopia óptica, electrónica de barrido y ensayo de desgaste “*pin on disk*” o en este caso, punzón frente a plancha con determinación del coeficiente de fricción. La información aportada por las tres técnicas es suficiente para justificar el comportamiento mecánico del material y así tratar de extenderlo posteriormente al comportamiento frente a la corrosión y poder predecir la vida útil de la plancha frente al trabajo mecánico de reproducción y frente a la resistencia a los distintos tipos de ambientes.



II. 4.42. Imagen de micrografía óptica a X 50 del surco completo de la plancha nº 1

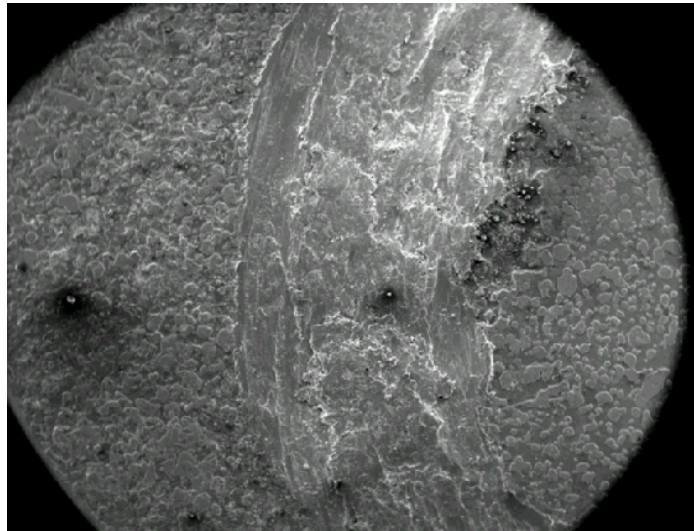
- **Probeta nº 1**

En la micrografía 4.42 se analiza mediante microscopio óptico la pista de desgaste obtenida de la probeta. En ella se aprecia que los surcos producidos por el punzón de acero sobre la plancha de zinc son muy marcados debido a la alta deformación plástica sufrida por los valores tan bajos de dureza que presenta. Por todo ello predomina el mecanismo de adhesión sobre la abrasión (ver elipse blanca).

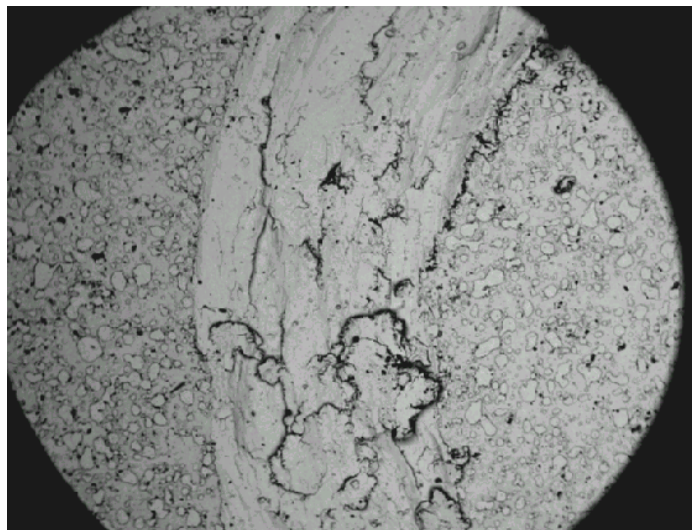
El estudio MEB del surco (il 4.43) amplía la información obtenida sobre la pista de desgaste. Confirma que predomina el mecanismo de arranque y posterior adhesión de las partículas en la pista sobre el mecanismo de abrasión. Las

acanaladuras irregulares y poco profundas son típicas del mecanismo de desgaste adhesivo. Como la pista no es lisa (dado el bajo valor del límite elástico) hace que el coeficiente de fricción aumente ligeramente.

Para estudiar el proceso de oxidación ocurrido durante el ensayo se realiza un estudio de MEB con electrones retrodispersados, que mediante diferencia de tonalidad nos informa de la posible diferencia de composición química de los materiales existentes en la pista de desgaste (Il. 4.44). Aparecen puntos oscuros en la plancha de pequeño tamaño y que corresponden a óxidos depositados en las picaduras corrosión. En el interior de la pista aparecen pequeñas líneas negras corresponden a óxidos producidos en el ensayo. Hay que tener en cuenta que cada vez que el punzón pasa sobre la plancha deja al aire metal base, que por el mismo efecto de abrasión se encuentra a alta temperatura. En esa situación se produce una rápida oxidación de ese metal.

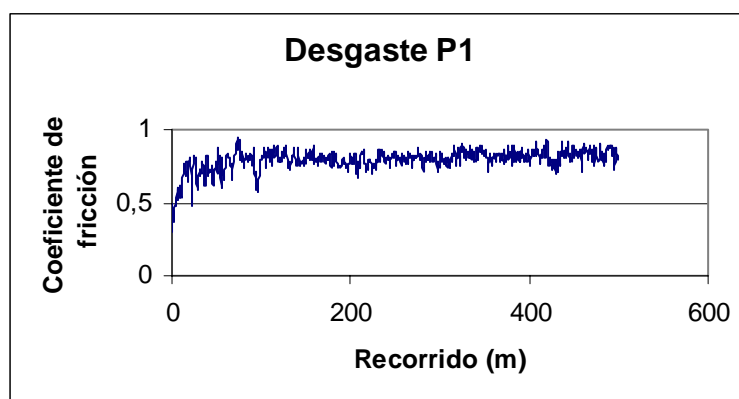


Il. 4.43. Macrografía MEB. P. 1. a X 40.



Il 4.44. Macrografía MEB con electrones retrodispersados de la P. 1. a X 40.

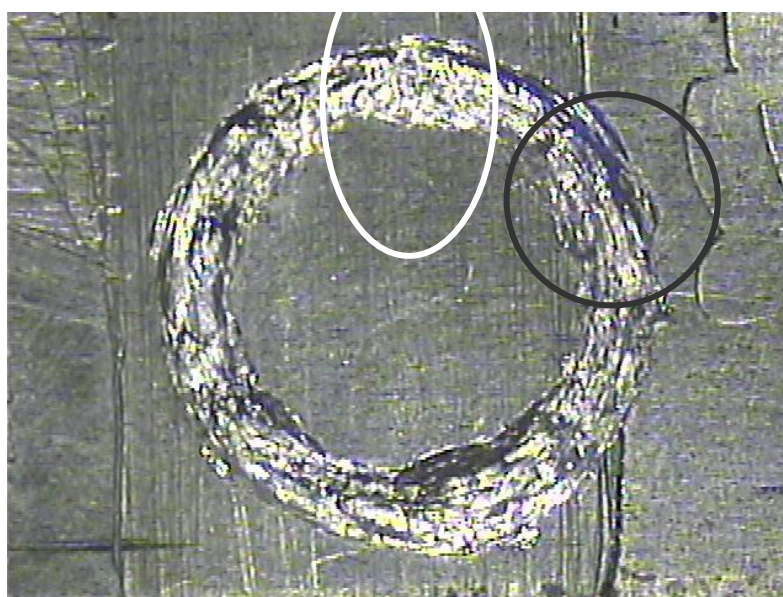
A la vista del gráfico correspondiente al ensayo de desgaste de la P.1 (IL 4.45), se deduce que existe una zona inicial de deslizamiento que se produce durante pocos metros. El coeficiente de fricción va aumentando suavemente hasta que a partir de los 100 m se estabiliza en un valor de 0,8. Las pequeñas irregularidades que presenta son debidas a los altos producidos por el punzón sobre los productos de desgaste adheridos a la misma pista.



II 4.45 Gráfica del ensayo de desgaste P. 1

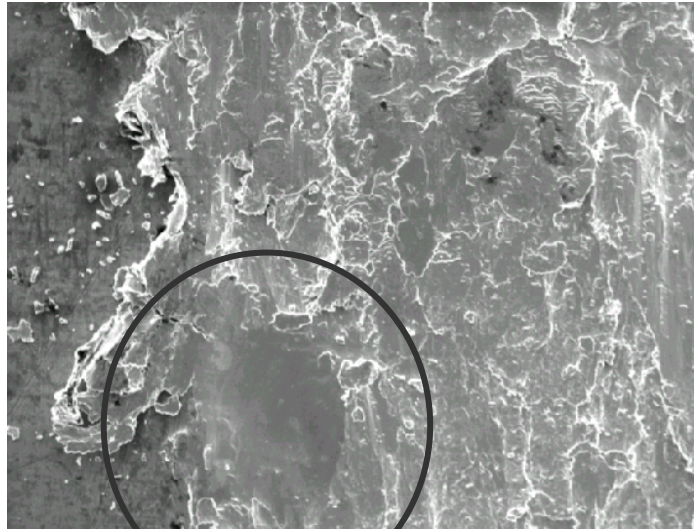
- **Probeta n° 2**

En la macrografía 4.46. se aprecia que predominan en la pista de desgaste las zonas de adhesión y soldadura (círculo negro) sobre las de arranque de material (elipse blanca), por este motivo la anchura de la pista es inferior a la de la probeta 1.



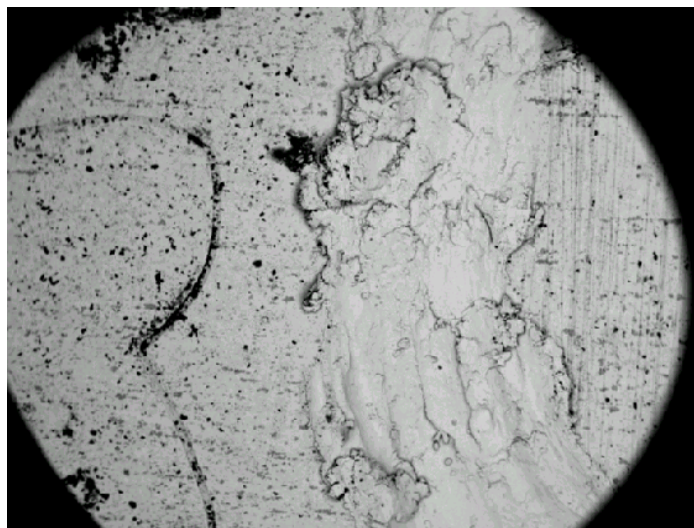
II. 4.46. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 2. a X 50.

En la ilustración 4,47 que representa un detalle de la pista de desgaste se aprecia con claridad la existencia como mecanismo predominante la soldadura de las partículas frente al desgaste erosivo (ver círculo negro). Las amplias zonas de soldadura están perfectamente justificadas dados los bajos valores de dureza y de límite elástico que hacen a este material muy dúctil.



II 4.47 Imagen MEB P. 2. Detalle de zona soldada a X 100

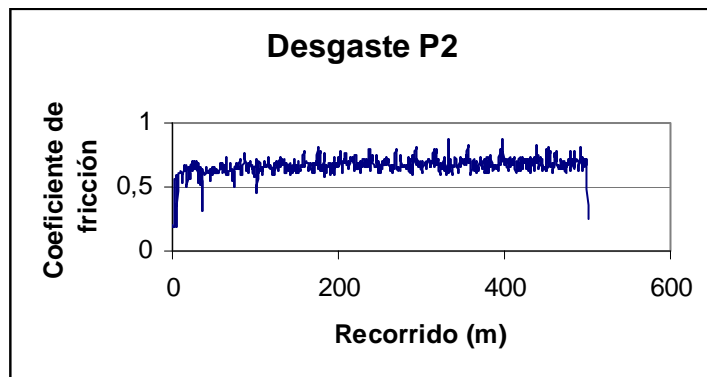
En la siguiente ilustración 4.48 obtenida por MEB con electrones retrodispersados, se aprecia que las líneas negras de óxido también son producidas en por la acumulación de pequeñas partículas de óxidos existentes en la pista y que han sido desplazadas por el pin y posteriormente aglutinadas en formas mas o menos alargadas.



II 4.48 Imagen MEB con electrones retrodispersados muestra 2 a X 40.

Examinada la pista de desgaste de la P. 2, esta presenta un comportamiento similar a la anterior, pero presentando menor espacio o recorrido de deslizamiento y un número de irregularidades superior, lo que denota un comportamiento de arranque más severo con algo más de adhesión que en la P. 1 (más cantidad de

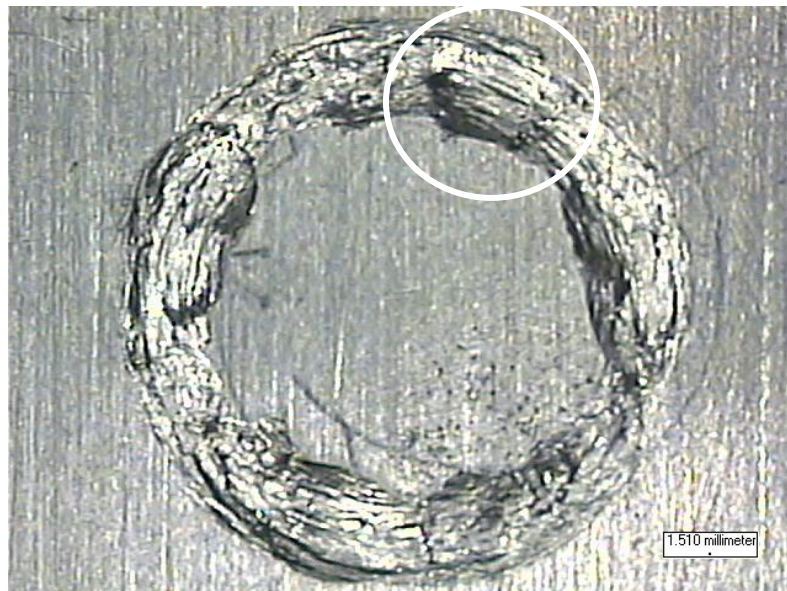
picos en el registro de fuerza II. 4.49). El coeficiente de fricción está comprendido entre 0,75-0,8.



II 4.49 Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 2

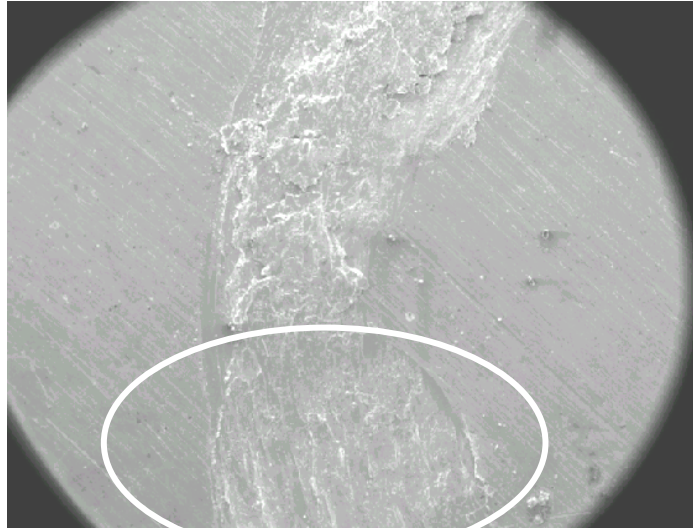
- **Probeta n° 3**

En la Ilustración 4.50 se aprecia una pista de desgaste de anchura regular debido zonas de material soldado y que provienen de las partículas arrancadas del material inicial. Tiene un comportamiento poco dúctil aunque permite el arranque parcial de algunas partículas que antes de desprenderse se sueldan en el surco de forma poco regular produciendo pequeños saltos en el punzón. También se aprecian zonas de soldadura (círculo blanco).



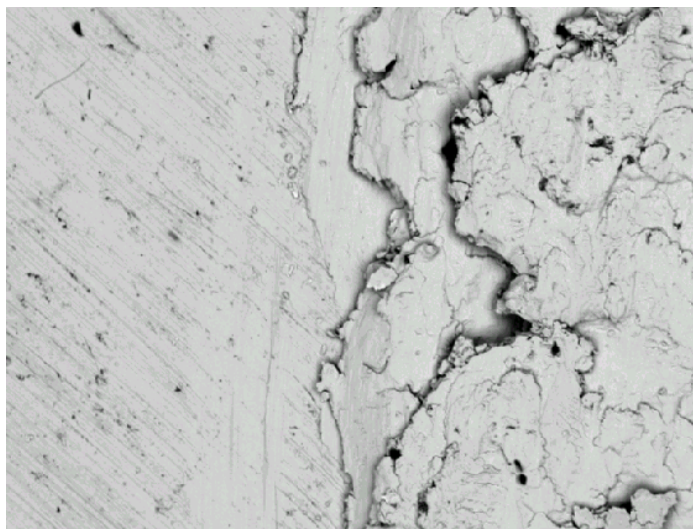
II. 4.50. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 3 a X 10.

Lo anteriormente descrito se aprecia en una macrografía de microscopio electrónico (II 4.51) correspondiente a un detalle de la pista de desgaste. En ella se aprecian las acumulaciones soldadas de material (elipse blanca vertical) en el surco debido al bajo límite elástico del material, que proceden o han sido arrancadas de zonas inmediatamente próximas (elipse blanca horizontal).



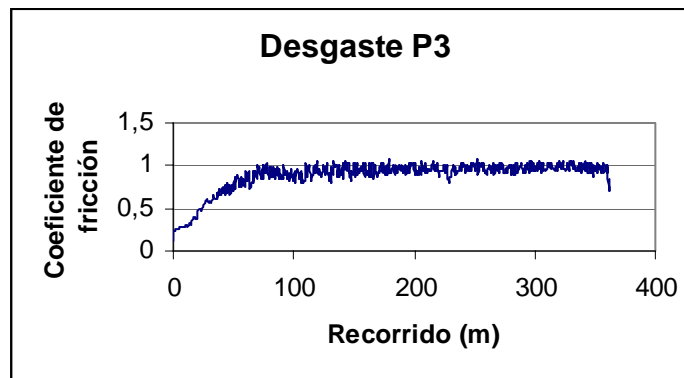
II 4.51. Macrografía MEB. Pista de desgaste P. 3. a X 40.

La cantidad de óxidos producidos en el ensayo es de poca relevancia como se aprecia en la micrografía obtenida con electrones retrodispersados (II 4.52), por dado que el potencial de corrosión no es elevado. En ella se aprecia en el lado izquierdo de la imagen al material base y en el lado derecho al material encontrado en la pista que como se aprecia tiene capas de partículas soldadas una sobre otras lo que denota el bajo límite elástico que proporciona alta ductilidad.



II 4.52 Macrografía MEB con electrones retrodispersados. Pista de desgaste P 3 a X 40.

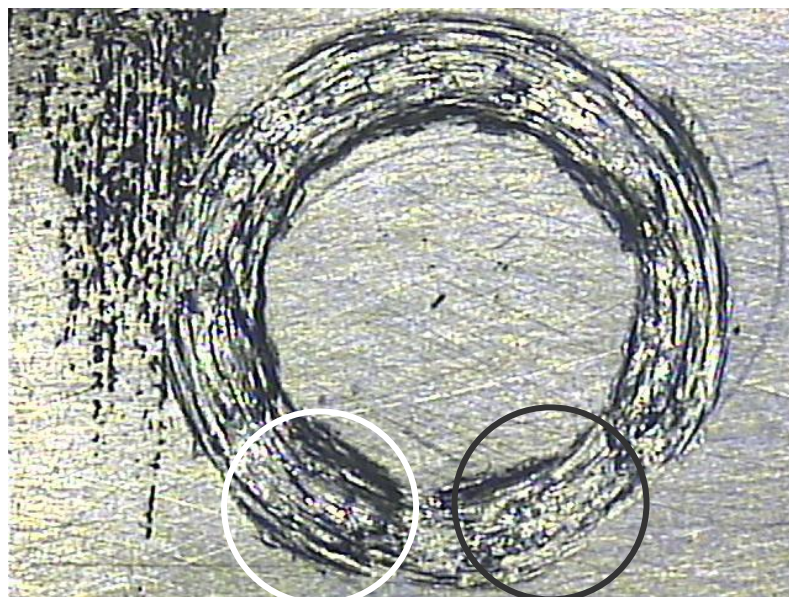
La curva de desgaste (II 4.53) indica, que se produce desgaste desde el principio del ensayo, frente al deslizamiento. A partir de los 70 metros el coeficiente de fricción se estabiliza sobre valores próximos a la unidad, presentando la curva un comportamiento sorprendentemente regular, lo cual indica que no se producen saltos en el punzón debido a que el mecanismo de desgaste abrasivo es predominante sobre el adhesivo, depositándose pocas partículas sobre la pista de desgaste.



II 4.53 Gráfica de ensayo de desgaste correspondiente a la P. 3

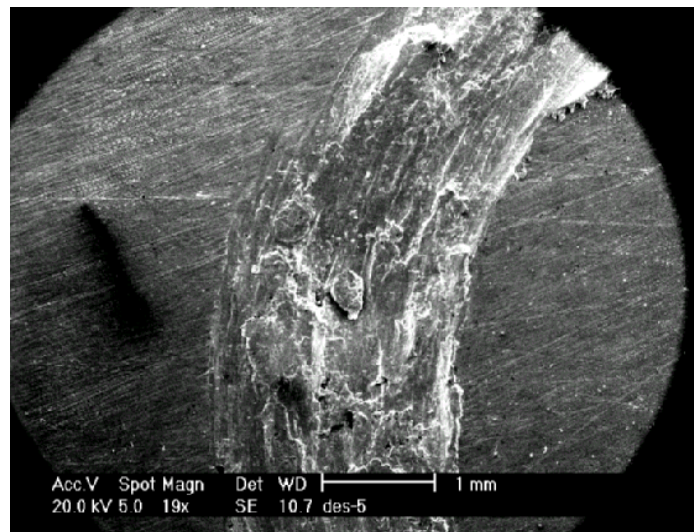
- **Probeta 5**

En la macrografía 4.54 podemos ver que el fenómeno de soldadura es menos importante que el caso anterior. El mecanismo de abrasión (círculo negro) y el de adhesión (círculo blanco) son equivalentes. La anchura de la pista informa sobre la alta ductilidad del material ensayado.



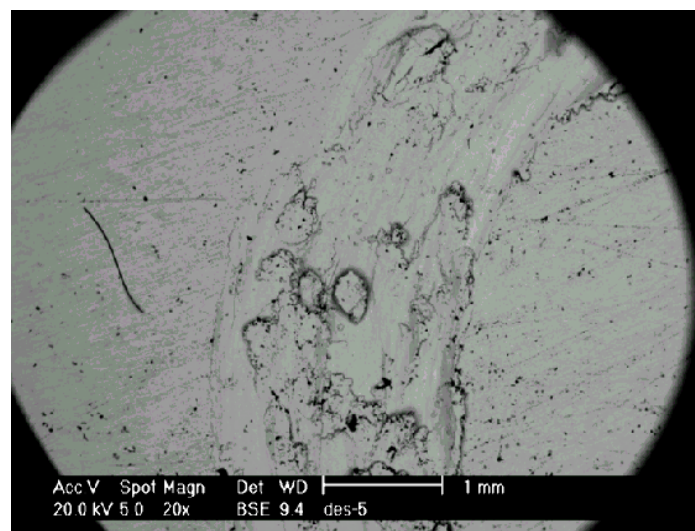
II. 4.54. Macrografía óptica del surco completo de la P. 5. a X 10.

Para comprobar este aspecto se recurre a un detalle obtenido mediante MEB (II 4.55).



II 4.55. Macrografía obtenida por MEB del detalle de la pista de desgaste de la P. 5 a X 19.

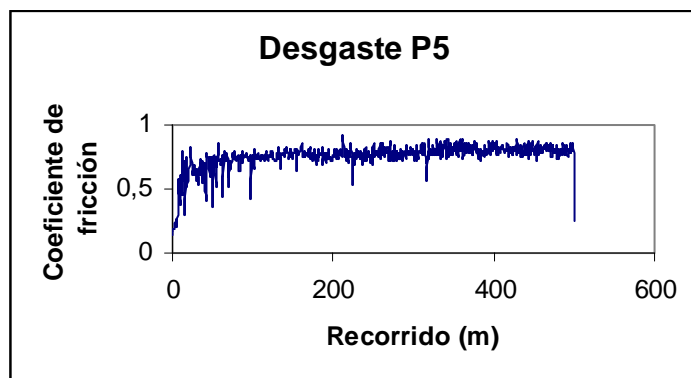
Lo anteriormente descrito se observa con mayor definición en la ilustración 4.56 donde para la obtención de la macrografía se han empleado electrones retrodispersados. Esta figura corresponde a la misma zona seleccionada en la figura anterior y en ella se aprecian con detalle las pequeñas zonas mas o menos circulares, donde se ha depuesto el material erosionado por mecanismos abrasivos de la zona inmediatamente próxima



II 4.56 Macrografia obtenida por MEB con electrones retrodispersados de la P. 5 a X 20.

El nivel de corrosión apreciado no es muy elevado dado que es un material poco endurecido por laminación y por el mismo motivo el coeficiente de fricción es intermedio.

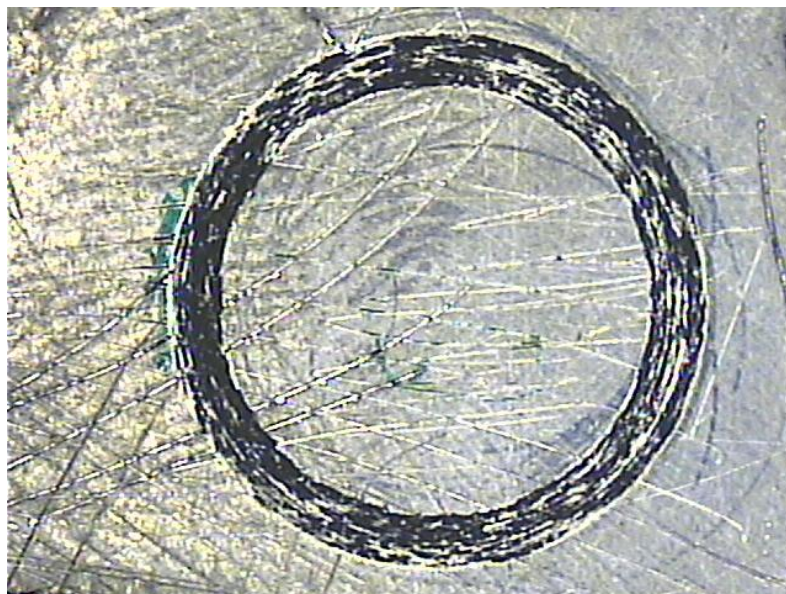
La curva de desgaste (II 4.57) presenta una total estabilización para un valor del coeficiente de fricción de 0,75 a partir de los 100 metros. En los primeros instantes del ensayo se aprecia un fenómeno de desgaste importante que pudo producir el arranque de partículas que posteriormente produjeron pequeñas irregularidades en la pista de desgaste que se tradujeron en pequeños saltos en la gráfica. Esto suele ocurrir cuando la plancha presenta una “piel” de material muy deteriorada por el proceso de laminación.



II 4.57. Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 5

- **Probeta n° 6**

En la Ilustración 4.58 se aprecia una pista de desgaste extremadamente estrecha si la comparamos con las anteriores debido a que se produce poca adhesión de los productos de arranque de la pista.



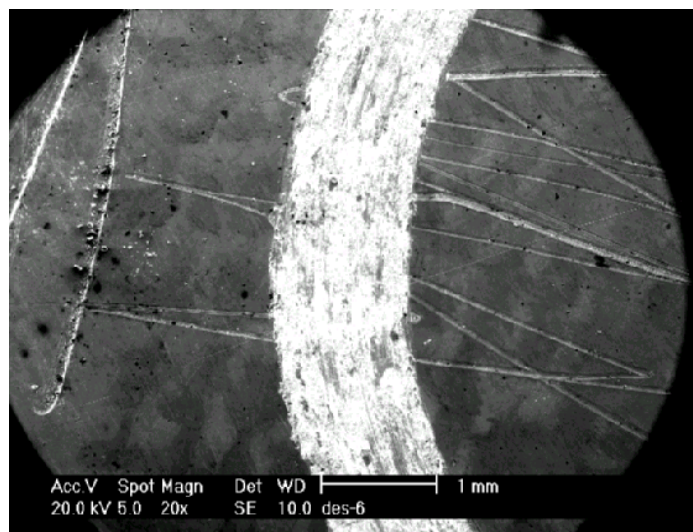
II. 4.58. Imagen de microscopía óptica del surco de desgaste completo de la P. 6 a X 10.

Esto se aprecia mejor en el detalle que aparece en la macrografía 4.59, donde no se aprecia soldadura alguna solo arranque (de color oscuro), predominando el mecanismo abrasivo.



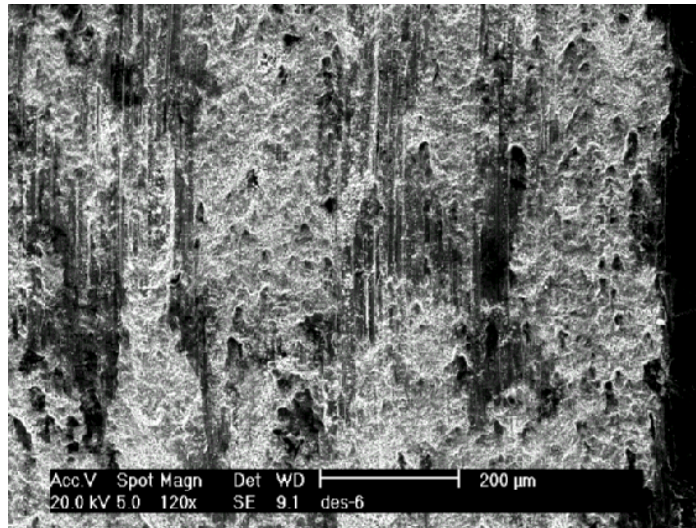
II 4.59 Macrografía óptica de un detalle de la pista de desgaste de la P. 6 a X 20.

El fondo blanco que aparece corresponde a zonas de la pista de desgaste donde no se producen depósitos. Dado que la información proporcionada por la microscopía óptica para esta muestra no proporciona una elevada resolución, se recurre al MEB. Muestra de ello lo constituye la macrografía del surco que aparece en la ilustración 4.60.



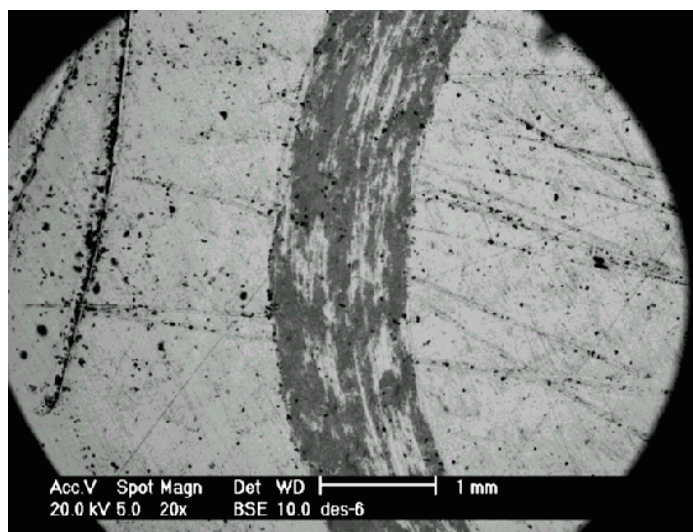
II 4.60. Macrografía obtenida por MEB de la pista de desgaste de la P. 6 a X 20

La macrografía siguiente (II 4.61) corresponde a un detalle de la pista anterior. En ella se aprecian zonas de desgaste abrasivo y de deslizamiento que se corresponden con un material de elevado límite elástico producido en la laminación, Todo ello produce pequeñas partículas de material que se depositan en los huecos de la pista sin producir grandes láminas soldadas.



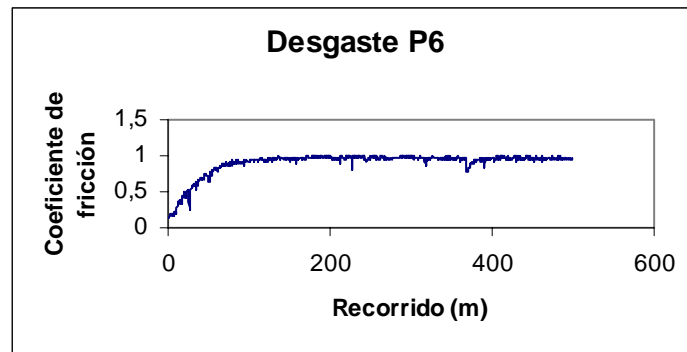
II. 4.61 Detalle de la pista de desgaste de la P. 6 obtenida por MEB a X 12

La dureza y el pequeño tamaño de las partículas desprendidas mediante la abrasión hace que estas se puedan depositar en los huecos de la pista en forma de óxido dada la facilidad que presentan para este fenómeno al ser de pequeño tamaño y al estar activado el material frente a la corrosión por un potente mecanismo de laminación. Todo ello se aprecia con los electrones retrodispersados como se aprecia en la macrografía 4.62.



II. 4.62 Detalle de la pista de la P. 6, obtenido por MEB con electrones retrodispersados a X 20.

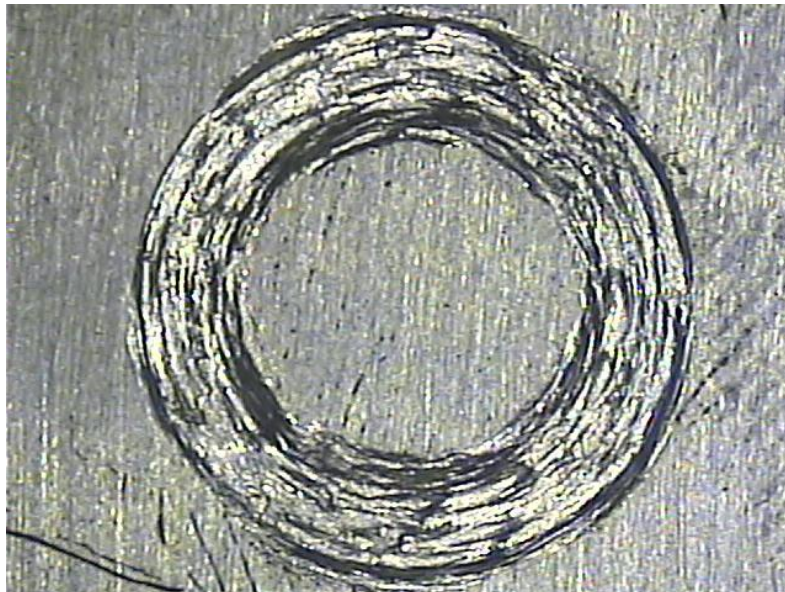
La pista de desgaste de la probeta 6 revela un comportamiento de desgaste abrasivo con pequeñas adhesiones de partículas que provocan pequeñas irregularidades en los valores del coeficiente de fricción. Vemos que no hay deslizamiento desde el principio del ensayo y que el coeficiente de fricción se estabiliza en valores cercanos a la unidad (II 4.63). Todo ello nos sugiere que en el desarrollo del ensayo se producen partículas de desgaste de pequeño tamaño, de las cuales una parte puede salir de la pista al exterior y la parte restante puede ser incorporada en la pista formando microsoldaduras.



II 4.63 Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 6

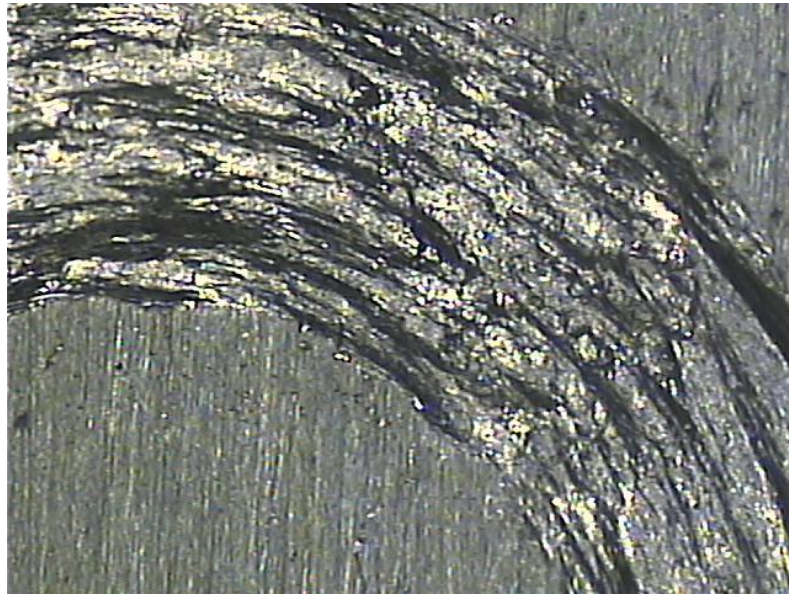
- **Probeta nº 7**

La ilustración 4.64. corresponde a una situación donde los mecanismos de arranque de material y adhesión o soldadura del mismo no son predominantes sobre el mecanismo abrasivo. Es una situación intermedia que está en consonancia con unas propiedades mecánicas también intermedias. La gran anchura del surco



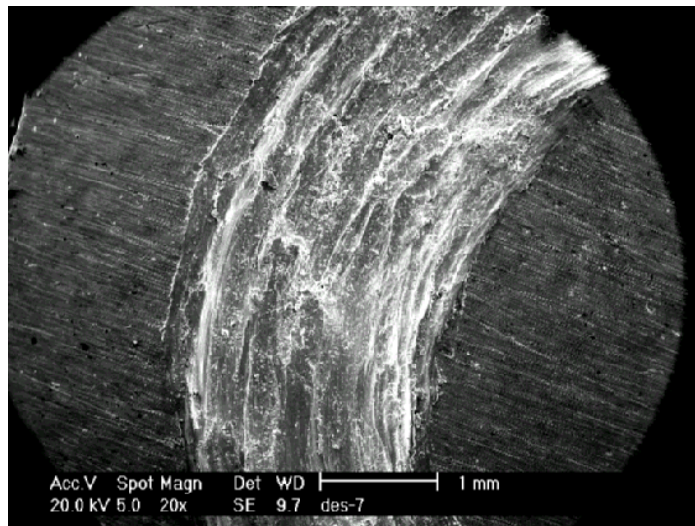
II. 4.64. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 7. A X 10.

también apoya este razonamiento por ser un material dúctil. Todo esto ello se aprecia mejor en la macrografía 4.65 que corresponde a un detalle de la anterior. En ella se aprecia una sucesión casi continua de zonas de arranque separadas una de otras por intervalos de láminas soldadas.



II. 4.65. Imagen de microscopía óptica de detalle del surco de la P. 7 a X 20.

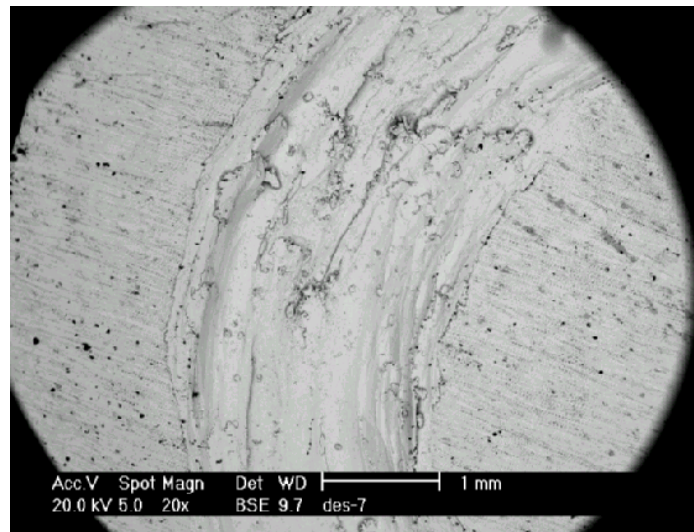
Lo anteriormente expuesto se resuelve mejor mediante MEB a las que pertenecen las macrografías 4.66 y 4.67.



II 4.66 Macrografía obtenida por MEB de la pista de desgaste de la P. 7 a X 20

La primera representa un detalle del surco donde se aprecian los dos mecanismos anteriores y la segunda (II 4.67) es la misma macrografía tomada con electrones retrodispersados. En ella se aprecia la poca cantidad de óxido producido en el

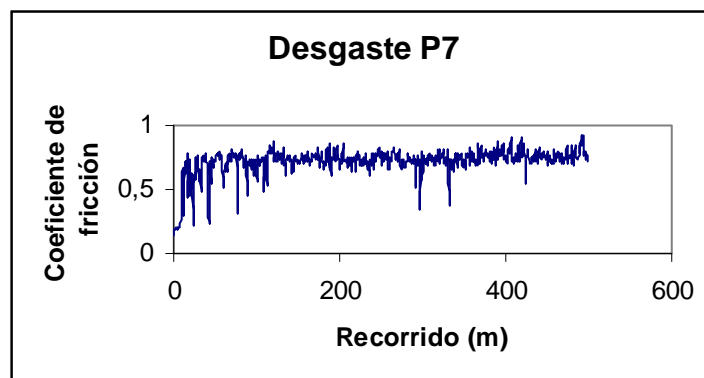
ensayo, lo cual es coherente con un material no demasiado endurecido por laminación y con una dureza intermedia.



II 4.67 Macrografía de la pista P.7 tomada con MEB con electrones retrodispersados a X 20.

Los pequeños puntos negros que se aprecian en la macro corresponden a pequeñas partículas de óxido que se encontraban en la matriz de cinc antes de comenzar el ensayo, luego este ensayo no ha incrementado la cantidad de óxido, solo se ha removido el existente.

Los valores del coeficiente de fricción de la probeta 7 presentan importantes variaciones que denotan un comportamiento irregular en el recorrido del punzón sobre la pista de desgaste. Puede ser debido a un comportamiento muy plástico del material lo que evita del desgaste abrasivo y facilita los mecanismos de adhesión de partículas sobre los surcos o pistas de deslizamiento. El coeficiente de fricción obtenido está próximo a 0,75 (II 4.68)

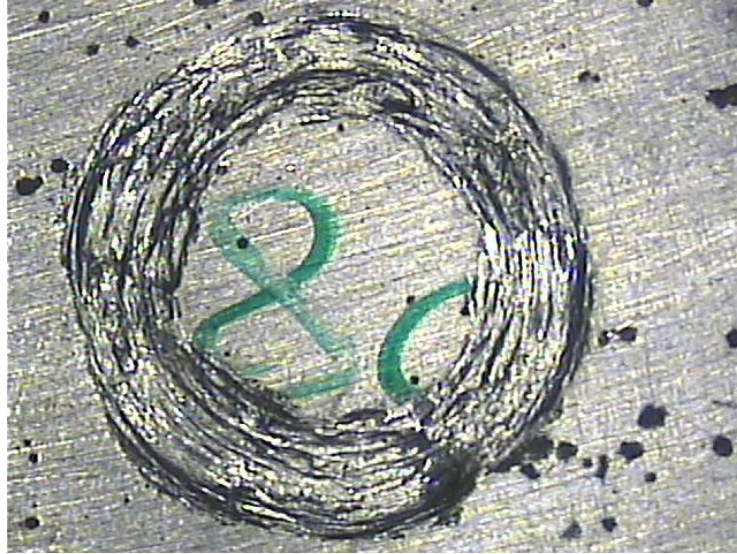


II 4.68 Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 7

- **Probeta n° 8**

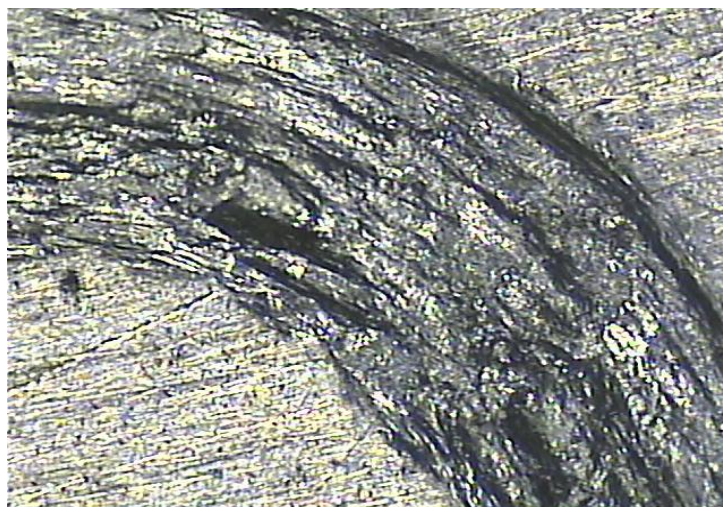
En la ilustración 4.69. se detectan irregularidades en la anchura del surco, que están producidas por la soldadura parte de las partículas arrancadas en el ensayo y que por su gran tamaño producen saltos del pin sobre la pista.

En el detalle del surco que aparece en la ilustración 4.70. se aprecian zonas de arranque sobre una partículas soldadas previamente, lo cual indica el comportamiento dúctil del material.

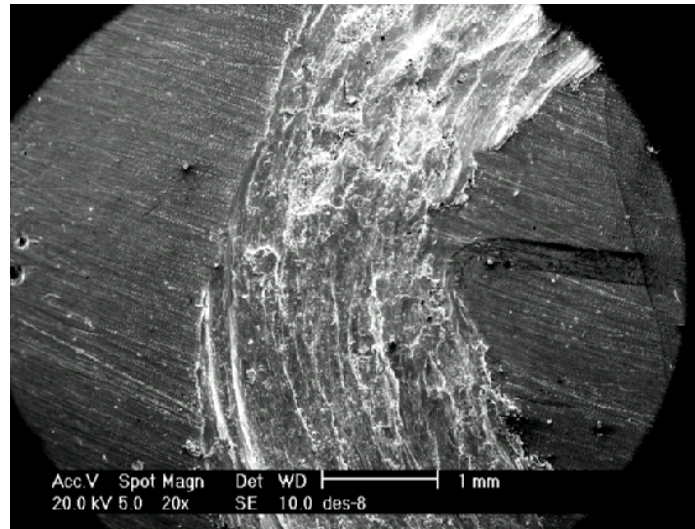


Il. 4.69. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 8 a X 10.

Para una mejor resolución se estudia la macrografía del surco, obtenida mediante MEB (Il. 4.71).



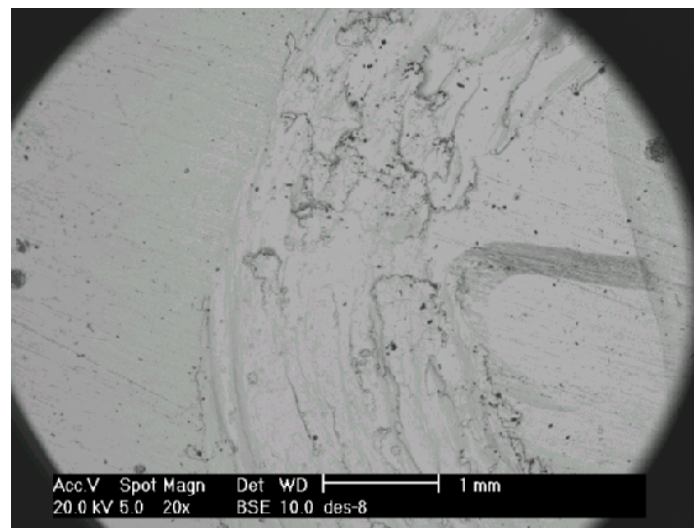
Il. 4.70. Imagen de microscopía óptica de detalle del surco de la P. 8 a X 20.



II 4.71 Macrografía de la pista de desgaste de la P. 8 obtenida por MEB a X 20.

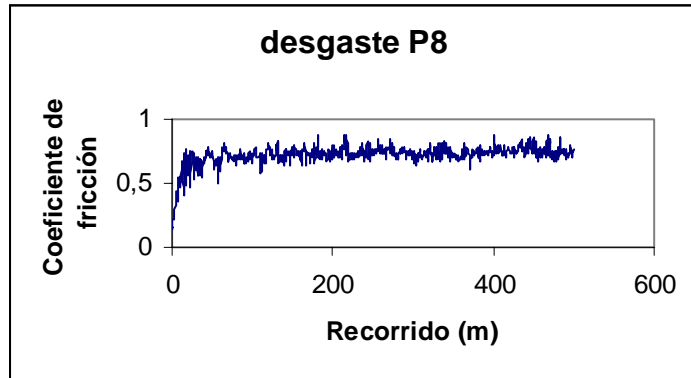
En ella se aprecian grandes zonas correspondientes al arranque de material y otras alternas de deposición del mismo y posterior soldadura.

La macrografía (II 4.72) corresponde a la misma zona, pero tomada con electrones retrodispersados. En ella se aprecia la existencia de los dos mecanismos siendo un material extremadamente dúctil, lo cual favorece la no formación de óxido durante el ensayo.



II 4.72. Macrografía de la P.8 tomada mediante MEB con electrones retrodispersados a X 20.

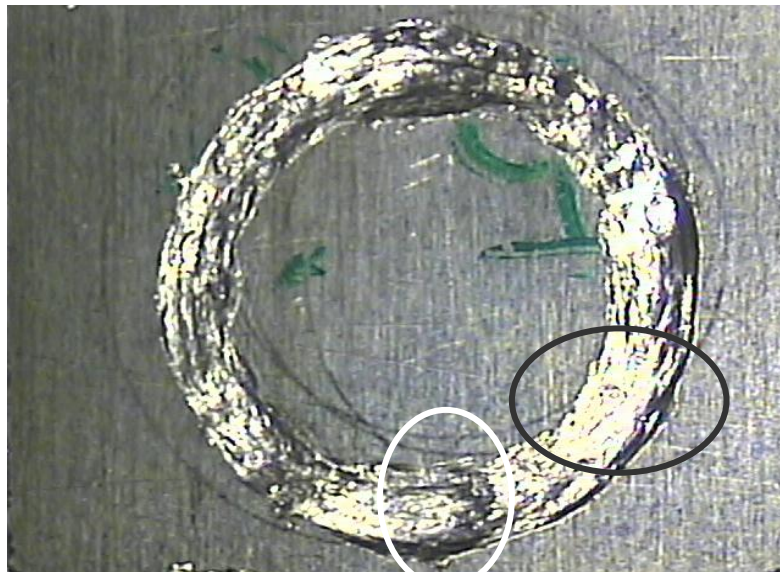
La gráfica de la P. 8 (II 4.73) muestra una situación intermedia entre el desgaste adhesivo con pequeños arranques y las zonas soldadas como denota la casi ininterrumpida sucesión de picos ascendentes y descendentes a lo largo de la curva. El valor del coeficiente de fricción se sitúa en 0,8.



II 4.73. Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 8

- **Probeta n° 9**

En la ilustración 4.74 y en su correspondiente detalle (il 4.75) sólo se aprecian zonas de arranque de material (elipse negra). Solo se presentan mecanismos de adhesión y posterior soldadura de partículas en pequeñas zonas (elipse blanca).

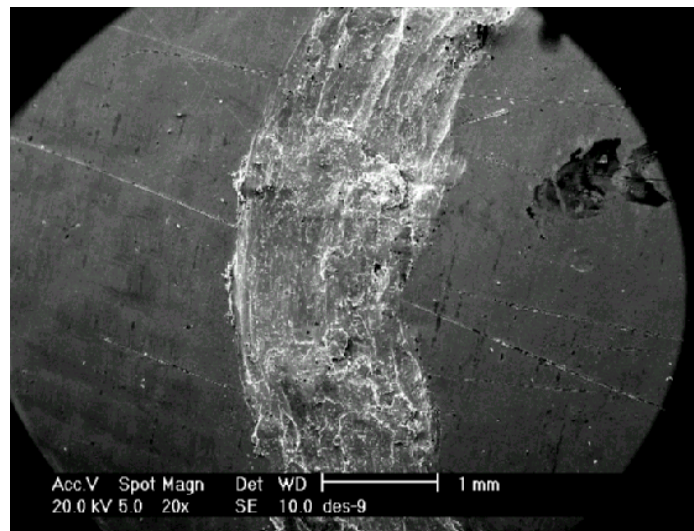


II. 4.74. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 9 a X 10.



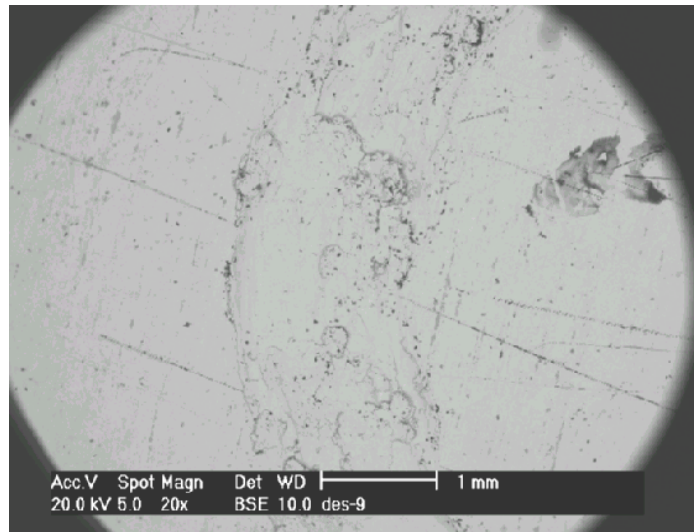
II. 4.75. Imagen de microscopía óptica de detalle del surco de la P. 9. a X 20.

En la II 4.76 obtenida por MEB se aprecia un comportamiento dúctil, el cual es el causante de las grandes acumulaciones de material en el centro de la pista de desgaste. Se comporta de forma dúctil ya que el material sufrió laminación en un solo sentido. Por ello en la dirección transversal su límite elástico es muy bajo.



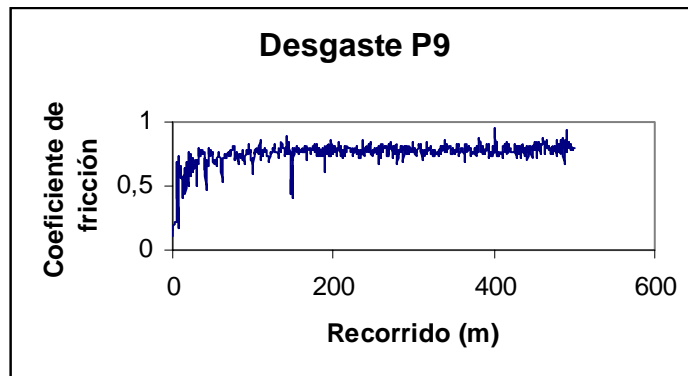
II 4.76 Macrografía obtenida por MEB de la P. 9 a X 20.

Esa alta ductilidad es la responsable de que el material al estar poco deformado se comporte bien frente a la corrosión durante el ensayo de desgaste, produciendo poca cantidad de óxidos durante el mismo, como se puede apreciar en la macrografía 4.77, obtenida con electrones retrodispersados.



II. 4.77 Detalle del surco de la P. 9 obtenido por MEB con electrones retrodispersados a X 20.

El desgaste (IL 4.78) es totalmente similar al anterior en cuanto al valor del coeficiente de fricción, pero el comportamiento de la curva no es regular, lo cual indica un mecanismo de soldadura de partículas de pequeño tamaño que produce saltos en el recorrido del *pin* sobre la pista de desgaste, como se ha visto en la macrografías anteriores.



II 4.78 Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 9

- **Probeta 11**

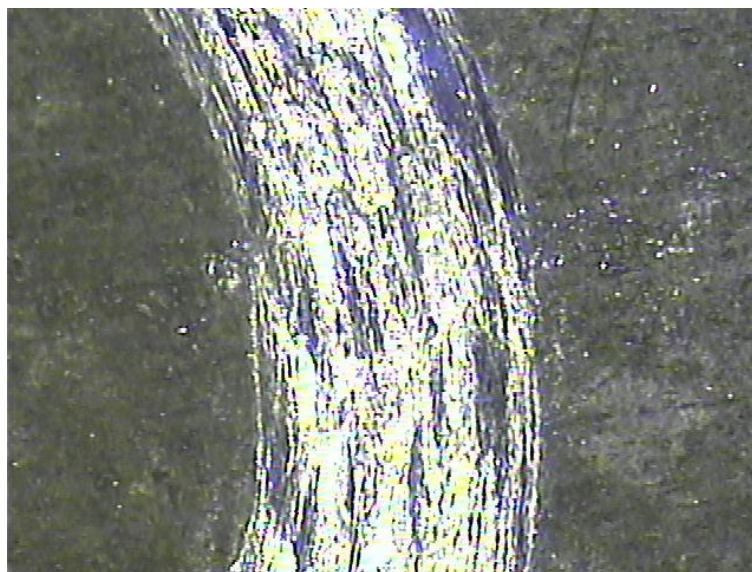
En la ilustración 4.79 la estrechez del surco sugiere la existencia de un mecanismo predominante de abrasión sobre el de arranque y posterior soldadura parcial de las partículas desprendidas.

La falta de adhesiones de partículas y posterior soldadura de las mismas queda de manifiesto en el detalle de la P. 11 que aparece en la ilustración 4.80.



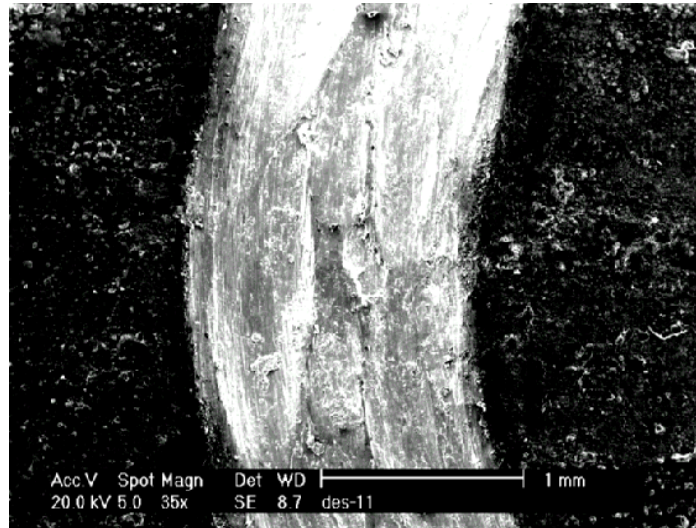
II. 4.79. Macrografía óptica del surco completo de la P. 11 a X 10.

Para comprobar lo anteriormente descrito se recurre MEB para obtener las macrografías 4.81 y 4.82.



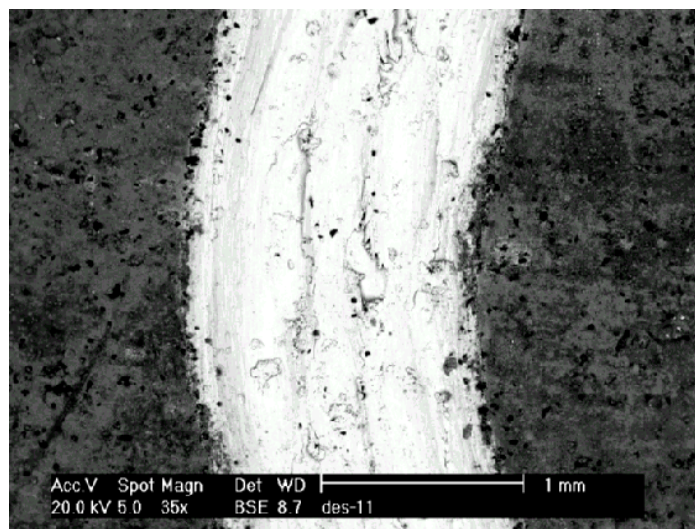
II. 4.80. Macrografía óptica de detalle del surco de la P. 11 a X 20.

La primera (IL.4.81) corresponde a la estructura de un surco en el que se aprecia un mecanismo de desgaste abrasivo predominante, de gran importancia. Lo cual es lógico dado el elevado valor del límite elástico y la alta dureza Vickers medida en la superficie de la muestra.



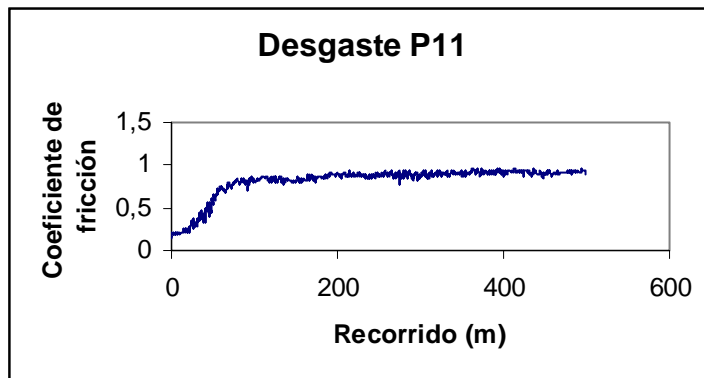
II. 4.81. Macrografía de la pista de desgaste obtenida por MEB de la P.11 a X 35.

La segunda (IL.4.82) corresponde a una macrografía de la misma zona pero obtenida con electrones retrodispersados. En ella se aprecia la importancia que adquiere el proceso de corrosión en este ensayo dado que el material esta completamente activado después de la enorme deformación mecánica a que se le sometió en el proceso de fabricación.



II.4.82. Macrografía de la P. 11 obtenida por MEB con electrones retrodispersados a X 35.

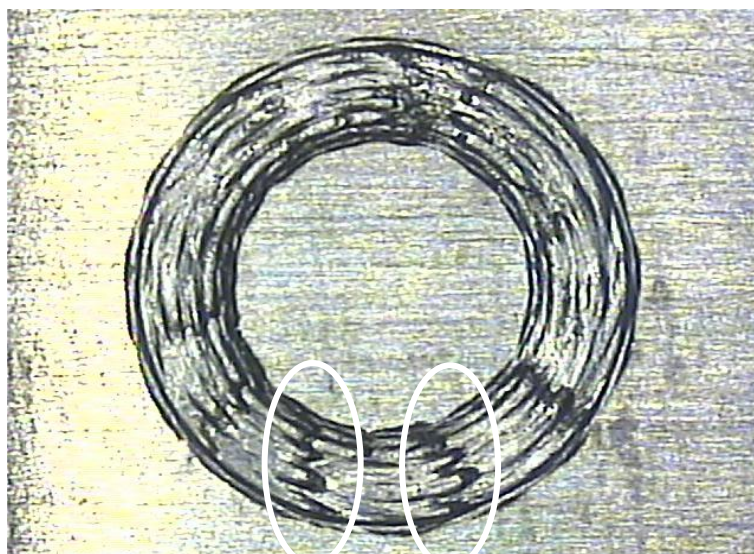
En la gráfica de desgaste de la P.11 se aprecia en el tramo inicial la ausencia de deslizamiento y un comportamiento perfectamente regular que se ajusta a un mecanismo de desgaste abrasivo dada la estrechez de la pista. El valor del coeficiente de fricción se ajusta a 0,95 (IL 4.83). El material producido en el desgaste se sugiere como un polvo fino que produce pocas irregularidades al depositarse en la pista de desgaste y que también permite la salida de la pista.



IL. 4.83 Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 11

- **Probeta n° 12**

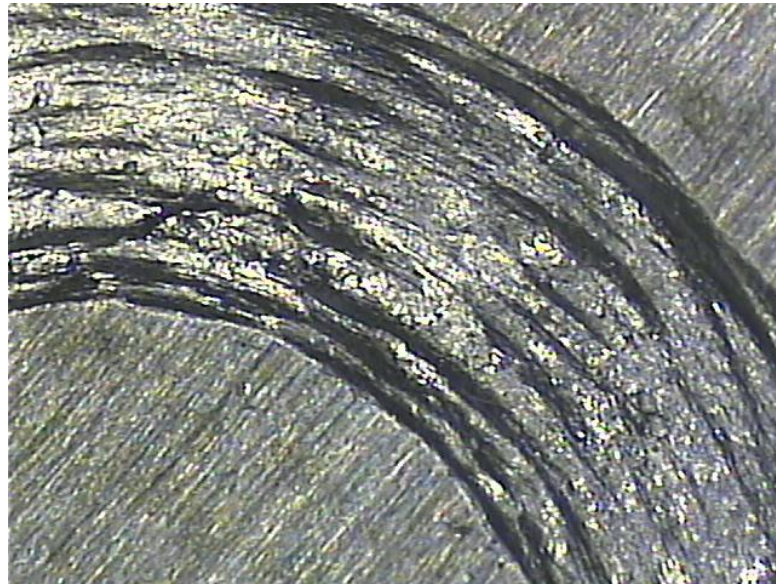
La ilustración 4.84 que representa un macrografía de la pista de desgaste completa de la P. 12 presenta un comportamiento similar al de la P. 11.



IL. 4.84. Imagen de microscopía óptica del surco completo de la P. 12. a X 10.

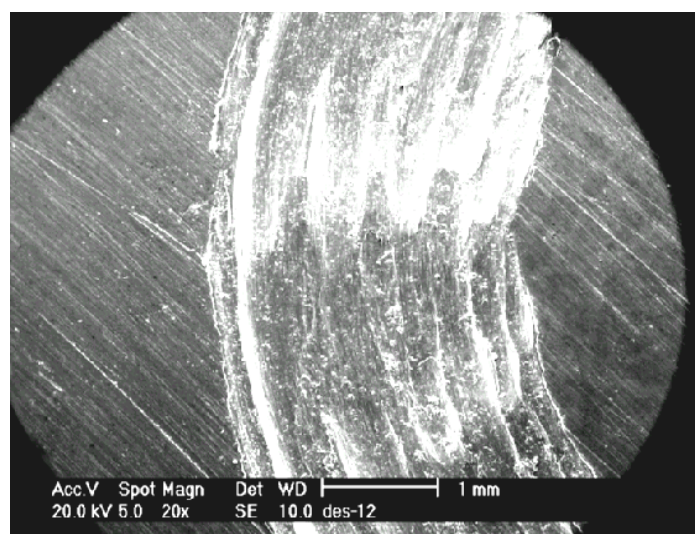
Pero se detecta un aumento del espesor del surco de la pista que sugiere la aparición de un proceso de soldadura de partículas de relativa importancia en determinadas zonas (encerradas en elípses blancas) que aparecen oscurecidas por la acumulación de material, el cual produce saltos en el recorrido del pin.

La macrografía 4.85 nos presenta el detalle del interior de un surco donde se aprecian los sucesivos saltos y marcas efectuadas por el pin sobre la superficie de la muestra dado su comportamiento extremadamente dúctil (solo está laminada la plancha en una dirección).



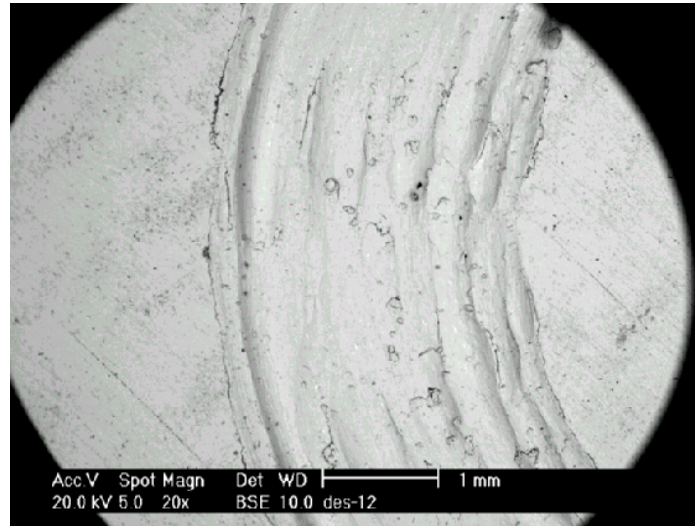
II. 4.85. Imagen de microscopía óptica de detalle del surco de la P. 12 a X 20.

La II 4.86 nos muestra con mas claridad el comportamiento del *pin* en el ensayo. Este genera marcas producidas por saltos en la superficie de la muestra, dada la extremada ductilidad de la misma.



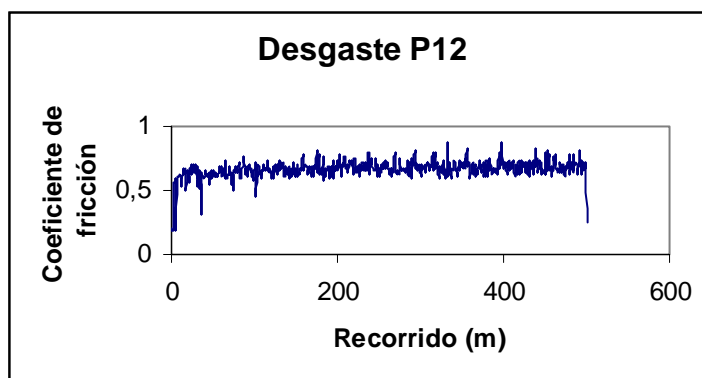
II. 4.86 Macrografía de un surco de la P. 12 obtenida por MEB a X 20.

La macrografía con electrones retrodispersados de la misma zona (Il. 4.87) revela la ausencia de óxidos en la superficie después de efectuado el ensayo, lo que corrobora la escasa laminación del material en su proceso de producción.



Il. 4.87 Macrografía de la pista de la P. 12 obtenida por MEB con electrones retrodispersados a X 20.

Por último el análisis de la gráfica del ensayo de desgaste (Il. 4.88) revela un comportamiento que se ajusta a lo descrito anteriormente. Se corresponde a mecanismos de desprendimiento y adhesión de partículas. Este fenómeno es fácilmente comprobable si se estudia con detenimiento la pista de desgaste donde se aprecia la existencia de un surco con una anchura exagerada y llena de manchas oscuras correspondientes a los depósitos producidos y soldados en el ensayo, que corresponden a un material dúctil. Esto produce irregularidades en los valores del coeficiente de fricción, el cual se estabiliza para valores cercanos a 0,7. Se observa que al principio del ensayo existe deslizamiento en los primeros metros recorridos por el *pin* sobre la pista.



Il. 4.88. Gráfica del ensayo de desgaste de la P. 12

A partir del análisis de todas las macrografías y las gráficas obtenidas en el ensayo de desgaste se podría resumir que en la mayoría de las planchas existe una competencia entre los mecanismos de desgaste abrasivo y cohesivo. La excepción la constituyen las muestras P. 6 y P. 11 cuyo mecanismo de desgaste

predominante es el abrasivo. Como consecuencia de ello sus pistas de desgaste son las mas estrechas al tener un comportamiento menos dúctil que las restantes. Por este motivo sus coeficientes de fricción son los más elevados.

El zinc como todos los metales está recubierto de una fina capa de óxido. Esta capa evita el contacto real entre metales, actúa como lubricante y el desgaste observado es menos severo que el que cabría esperar. En este caso, el papel utilizado en la estampación tiene un efecto similar al que produce la capa de óxido, disminuyendo el desgaste al evitar el contacto directo entre metales.

El mecanismo de desgaste adhesivo se justifica con la entrada en contacto de dos superficies sólidas aparecen fuerzas de atracción que intentan arrastrar material de una superficie a otra. Cuando se desprende material de una superficie se crean fragmentos de desgaste adhesivo.

Se produce desgaste abrasivo cuando una superficie que contiene partículas muy duras (punzón de acero) desliza sobre otra superficie mas suave (plancha de zinc) produciéndose acanaladuras profundas en la dirección de deslizamiento. Las partículas duras pueden eliminar material por microcorte, microfractura o fatiga. Los mecanismos del desgaste abrasivo son dos:

1.Desgaste abrasivo de dos cuerpos. En este caso las partículas abrasivas se encuentran sujetas a la superficie a la que pertenecen inicialmente, atravesando la otra como una superficie de corte.

2.Desgaste abrasivo de tres cuerpos. Las partículas abrasivas están libres entre las dos superficies con un movimiento relativo. El material desgastado no es eliminado y la superficie desgastada muestra una topología aleatoria debido al desprendimiento gradual de las capas superficiales.

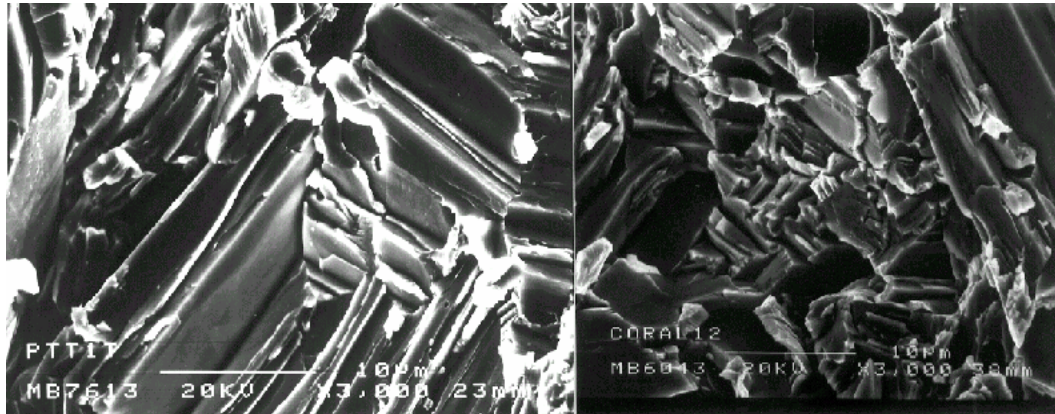
La dureza y el pequeño tamaño de las partículas zinc desprendidas mediante la abrasión hace que estas se puedan depositar en los huecos de la pista en forma de óxido, dada la facilidad que presentan para este fenómeno, al ser de pequeño tamaño y al estar activado el material frente a la corrosión por un potente mecanismo de laminación.

La microscopia óptica convencional da poca información sobre los mecanismos de desgaste producidos. Solo informa de la anchura de la pista y por lo tanto de la mayor o menos ductilidad de la muestra.

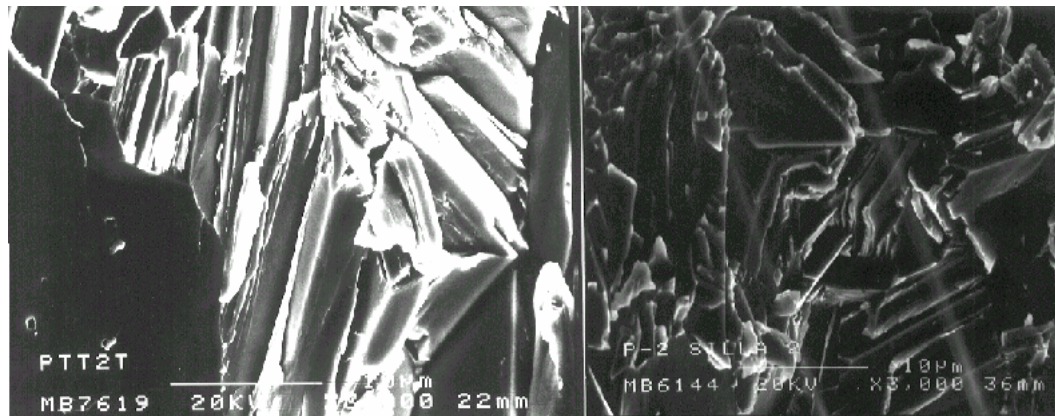
Una importante conclusión que se puede extraer de los resultados del ensayo de desgaste es que nos va a permitir con un simple ensayo determinar de forma sencilla y aproximada el comportamiento mecánico y frente a la corrosión del material. Por ejemplo la muestra P. 11 es la probeta mas deformada por laminación, por ello presenta la dureza mas elevada, los límites elásticos más altos y como consecuencia de ello presenta el coeficiente de fricción mas elevado.

4.2.4.Resultados del ensayo de fractura. Fractografía

Las ilustraciones 4.89-4.98 representan las micrografías obtenidas mediante MEB de todas las probetas ensayadas a fractura, tras su inmersión en nitrógeno líquido. Las situadas a la derecha de cada serie representan la variación microestructural de cada probeta después de ser sometida a un tratamiento térmico de recocido a 150°C durante 30 minutos.



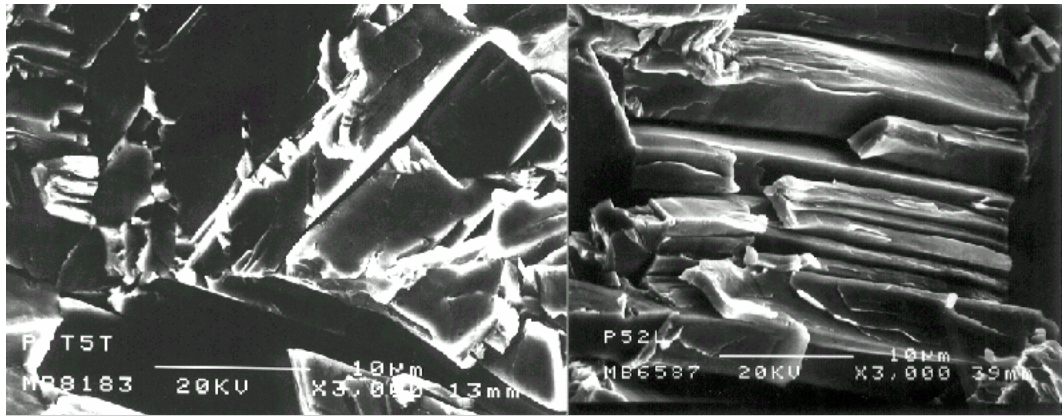
IL. 4.89 Micrografías de fractura frágil de la muestra 1. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



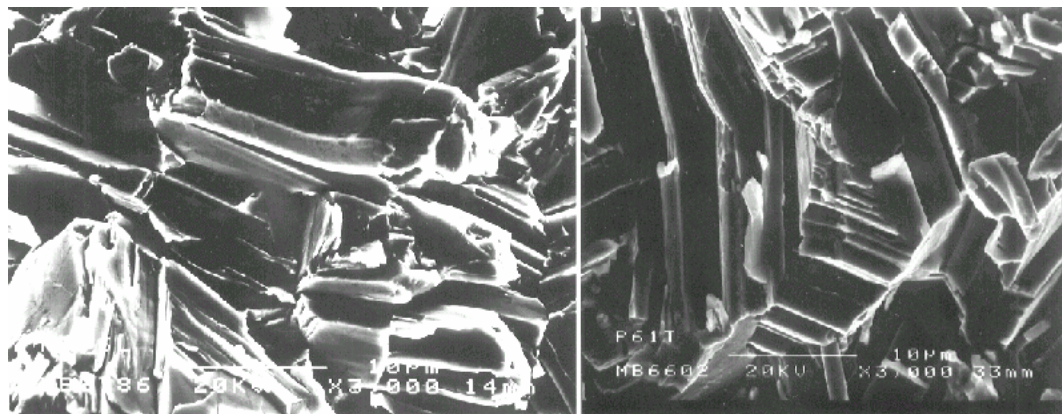
IL. 4.90. Micrografías de fractura frágil de la muestra 2. La de la izquierda con tratamiento térmico. X 3000.



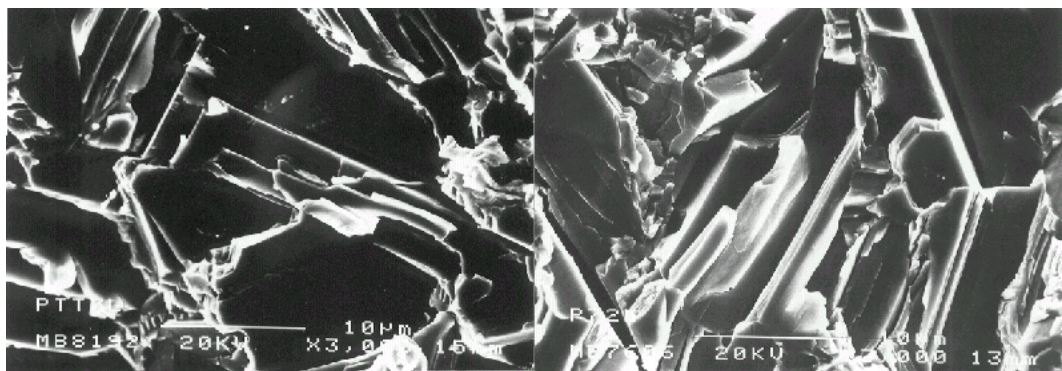
IL. 4.91. Micrografías de fractura frágil de la muestra 3. La de la izquierda con tratamiento térmico. X 3000.



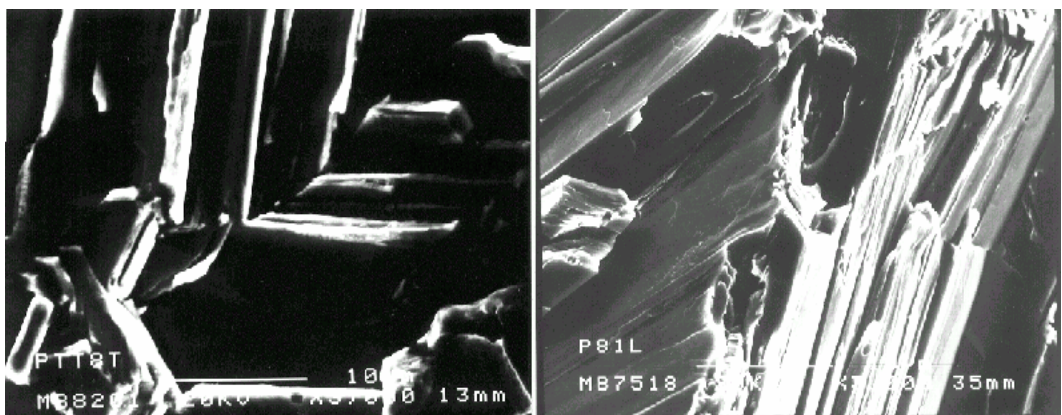
IL.4.92 Micrografías de fractura frágil de la muestra 5. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



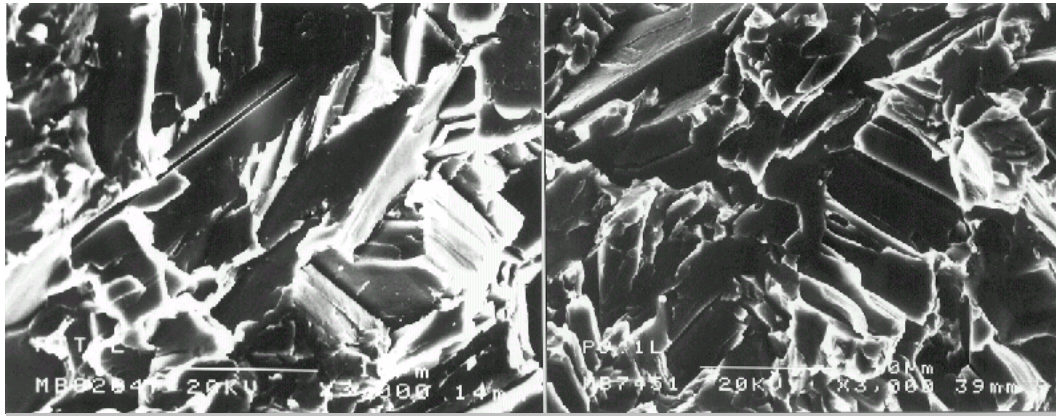
IL. 4.93 Micrografías de fractura frágil de la muestra 6. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



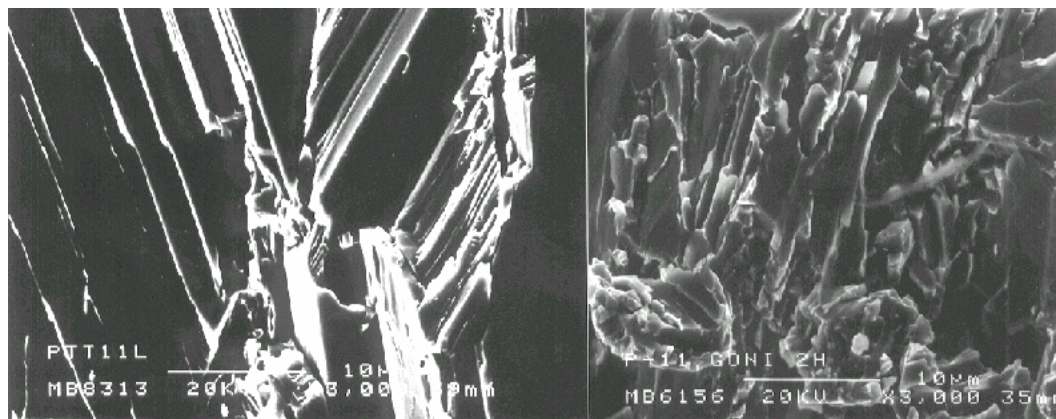
IL. 4.94 Micrografías de fractura frágil de la muestra 7. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



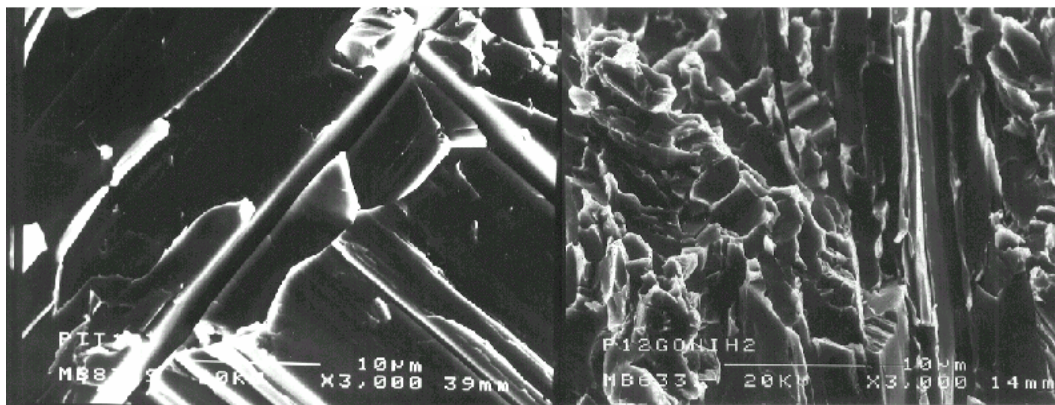
IL. 4.95 Micrografías de fractura frágil de la muestra 8. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



II. 4.96. Micrografías de fractura frágil de la muestra 9. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000



II. 4.97. Micrografías de fractura frágil de la muestra 11. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.



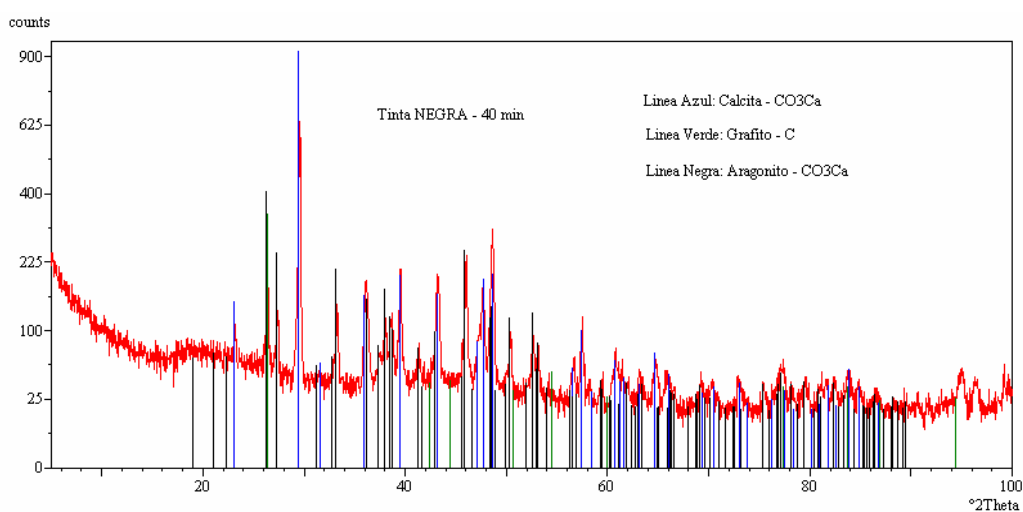
II. 4.98. Micrografías de fractura frágil de la muestra 12. La de la izquierda con tratamiento térmico X 3000.

La información gráfica que se obtiene es difícil de procesar si no se introduce esta en un programa de análisis de imagen digital, que tras una conveniente amplificación, nos permitirá comparar el tamaño de los edificios cristalinos. La información obtenida se resume en que las muestras 6 y 11 después del recocido, sus límites de grano se redondean y aumentan su longitud total, lo cual implica que estas probetas son las que mayor energía de deformación tenían almacenada tras la laminación. Esto se comprueba en las ilustraciones 4.93 y 4.97.

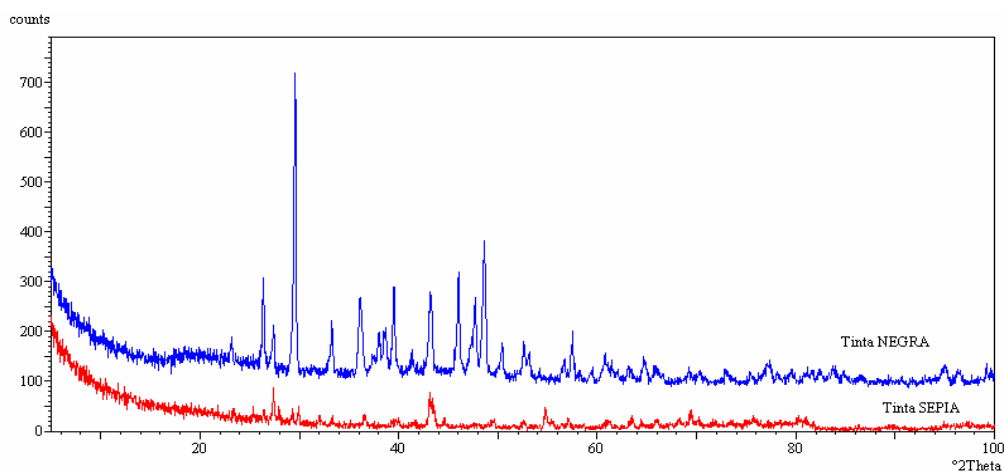
4.3. Resultados de la caracterización de tintas

En las ilustraciones 4.99 y 4.100 se muestran dos difractogramas²¹³ correspondientes a tintas antiguas (de los años 50) de fabricación francesa, cedidas por la Calcografía Nacional. Corresponden a las marcas FICIS (tinta de color negro) y LEFRANC BOURGEOIS (tinta de color sepia).

La información que aportan los difractogramas de las dos tintas es vaga debido a la amorfización que presentan ambas, y en especial la de color sepia, debido al molido enérgico a que se vieron sometidos los pigmentos en el proceso de fabricación, además de su disolución en disolventes y aceites. De todos los pigmentos utilizados sólo se resuelven mediante difracción la calcita, el aragonito y grafito para el caso de la tinta negra. En el caso de la tinta sepia sólo se detecta con precisión el aragonito como elemento constitucional.



II. 4.99 Difractograma correspondiente a la muestra de tinta negra *Ficis*



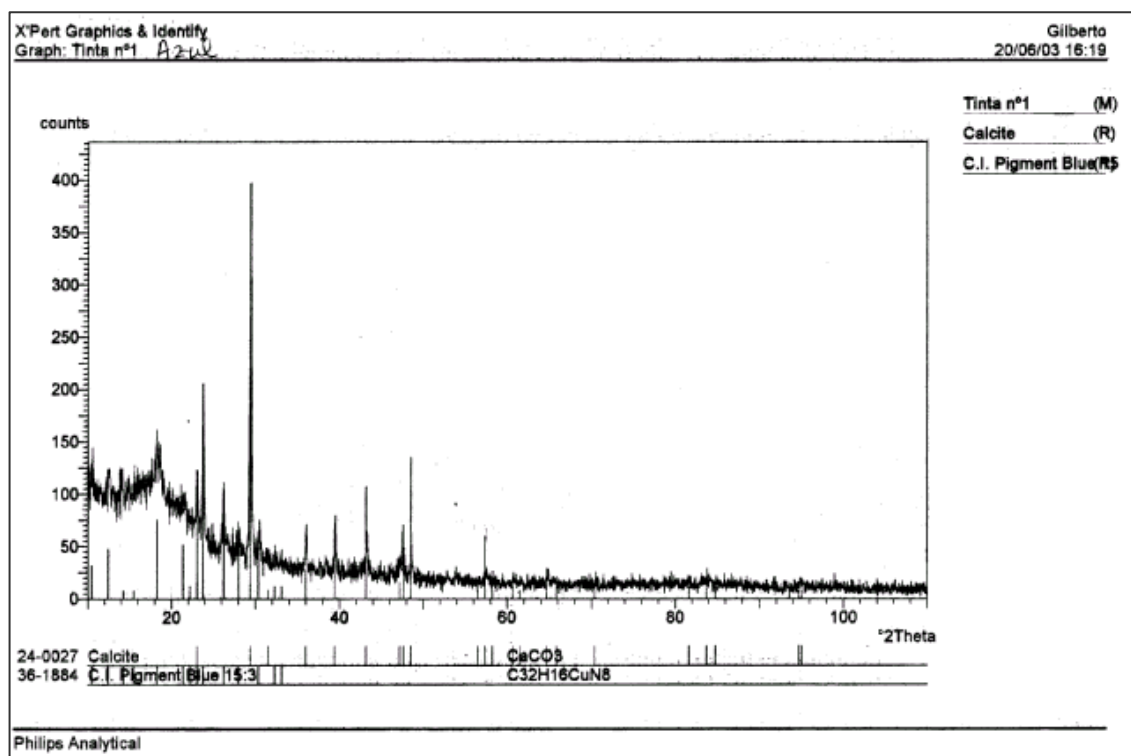
II. 4.100. Difractograma comparativo de las muestras de tinta negra *Lefranc Bourgeois* y sepia *Ficis*

²¹³ Realizados en el Centro Avanzado de Investigación de Difracción de Rayos X, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid por el técnico Julián Velázquez Cano.

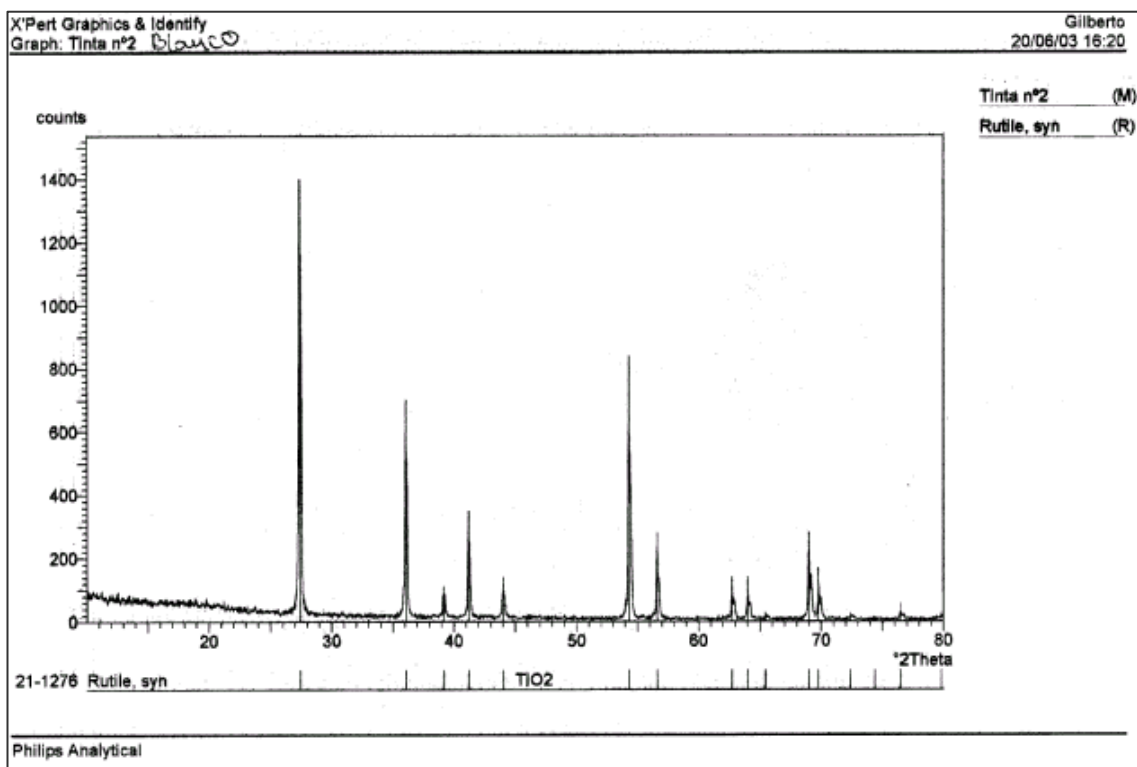
Resultados tinta sepia

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement t [$^{\circ}2\theta$.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	36-1249	22	Iron Carbide	0,000	0,219	Fe_2C
*	81-0066	12	Silicon Oxide	0,000	0,901	SiO_2
*	33-0306	14	Calcium Silicate Hydrate	0,000	0,371	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\text{H}_2\text{O}$
*	84-1935	8	Andradite	0,000	0,143	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$

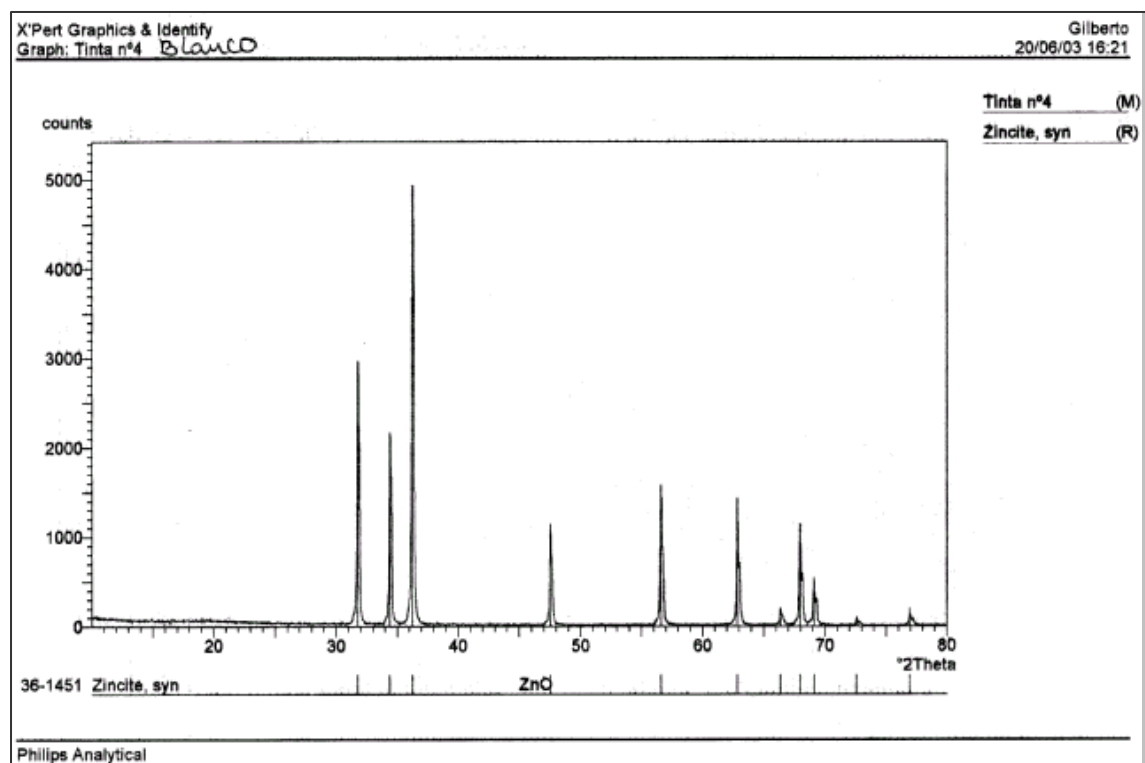
A continuación se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras de tinta analizadas y que figuran en la Tabla 3.II. Solo se pueden interpretar los resultados de las tintas 1, 2, 4, 6 y 7, que son lo que se detallan en las ilustraciones 4.100-4.105



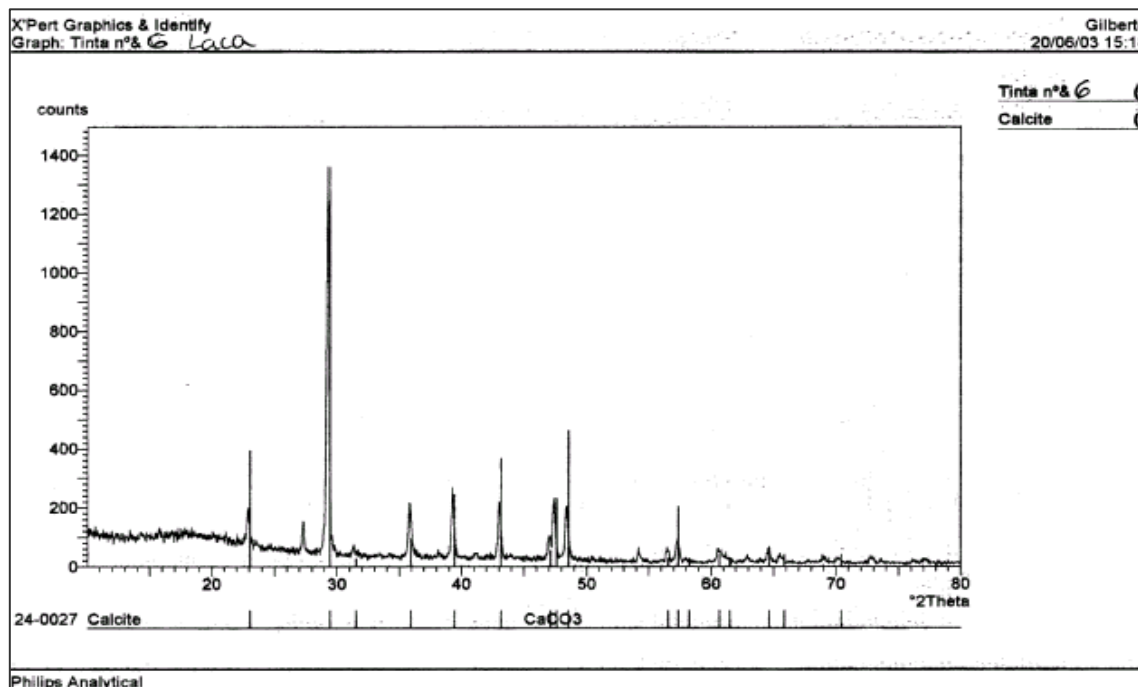
IL. 4.101. Difractograma de la tinta 1 (azul)



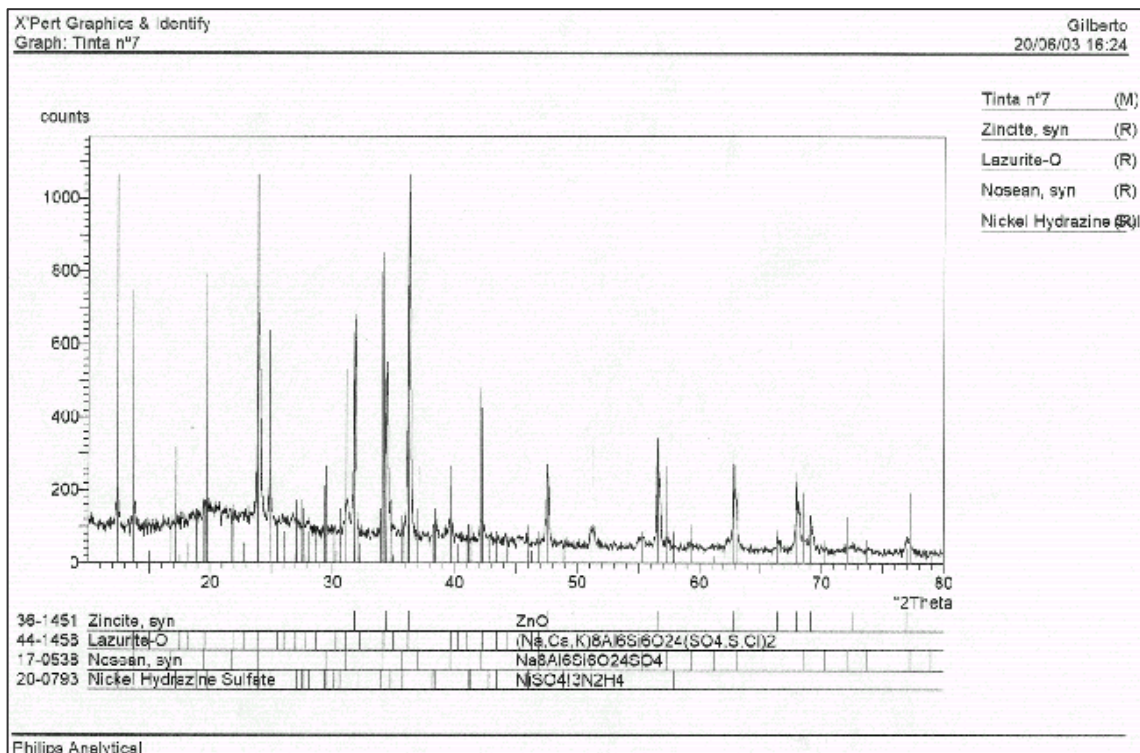
IL. 4.102. Difractograma de la tinta 2 (blanca)



IL. 4.103. Difractograma de la tinta 4 (blanca)



IL. 4.104. Difractograma de la tinta 6 (laca)



IL. 4.105 Difractograma de la tinta 7 (azul cobalto)

Como consecuencia del estudio de los difractogramas, podríamos resumir que los pigmentos que se han podido caracterizar de las tintas analizadas son los siguientes:

Tinta negra	Ca CO ₃ + grafito
Tinta sepia	Aragonito
Azul prisma	Ca CO ₃ + C ₃₂ H ₁₆ Cu N ₈ (C.I. Pigment Blue 15:3)
Blanco	Ti O ₂ (Rutilo) + Zn O
Azul cobalto	ZnO + Lazurita (Na,Ca,K) ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (SO ₄ ,S,Cl) ₂ +
(NiSO ₄) ₃ N ₂ H ₄	

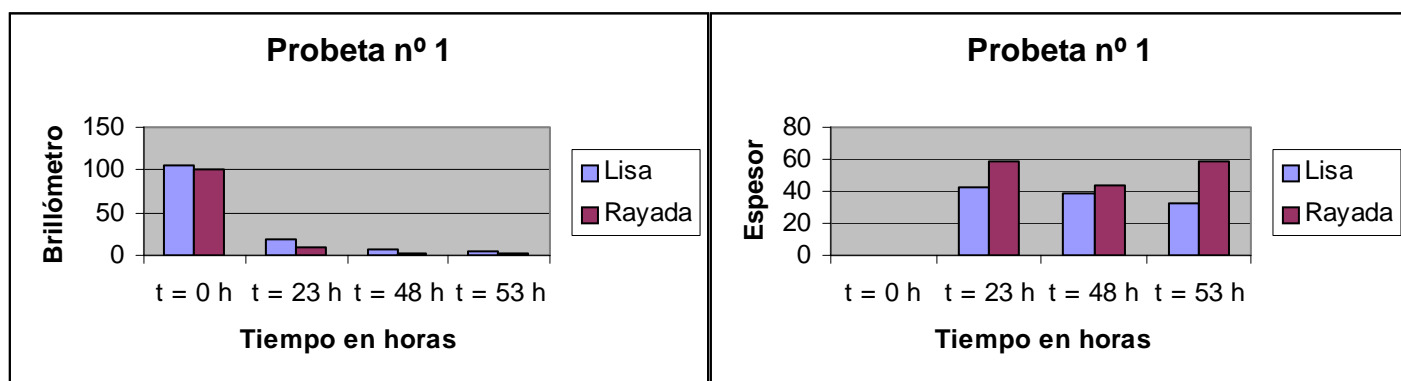
4.4 Ensayos de corrosión

Los ensayos de corrosión efectuados son el de cámara de niebla salina, cámara Kesternich y elaboración de las curvas de polarización.

4.4.1. Cámara de niebla salina.

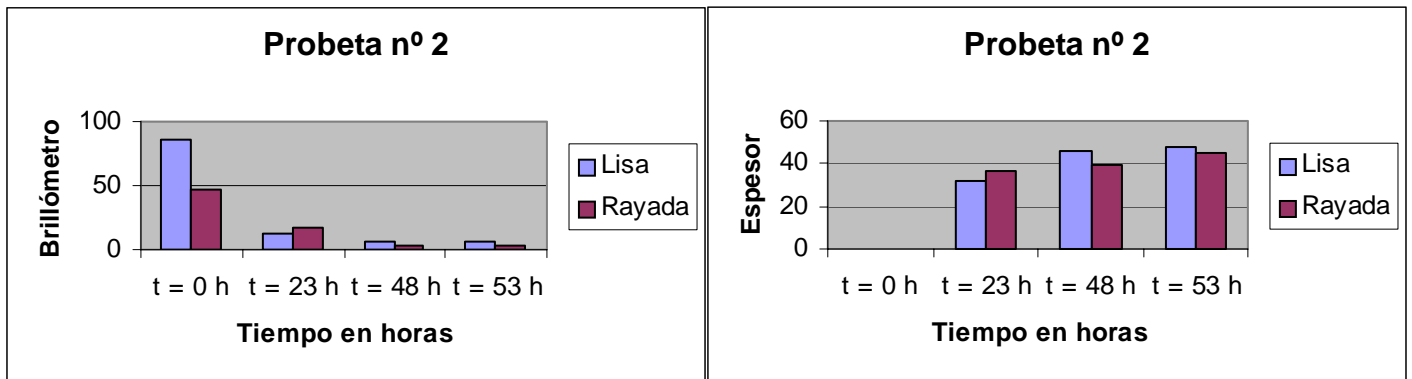
Las gráficas que se exponen a continuación son los valores medios obtenidos para el brillo y el espesor medido en µm de cada una de las probetas que se sometieron a este ensayo (ilustraciones 4.106-4.116), después de distintos tiempos de residencia en la cámara: 23, 48 y 53 horas respectivamente.

Probeta nº 1



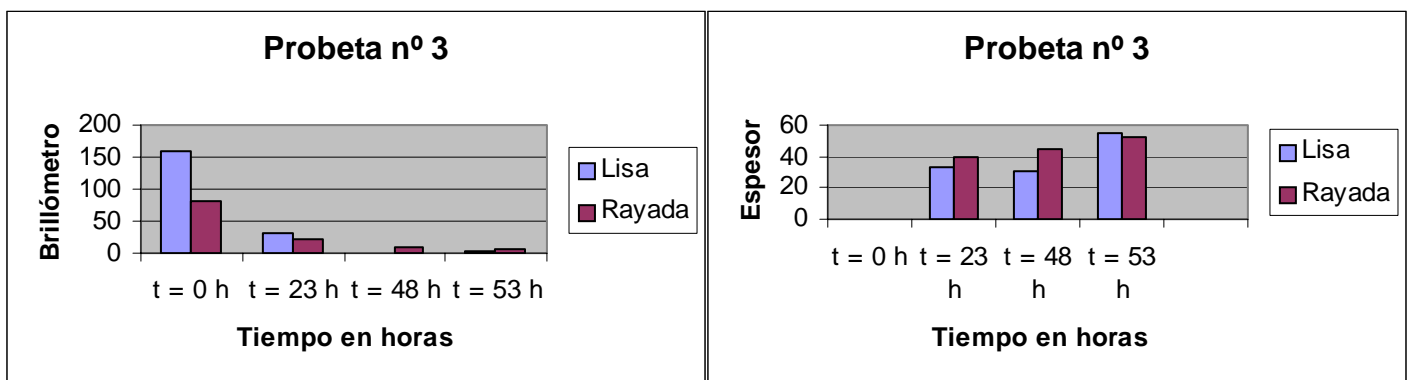
IL. 4.106. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 1 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 2



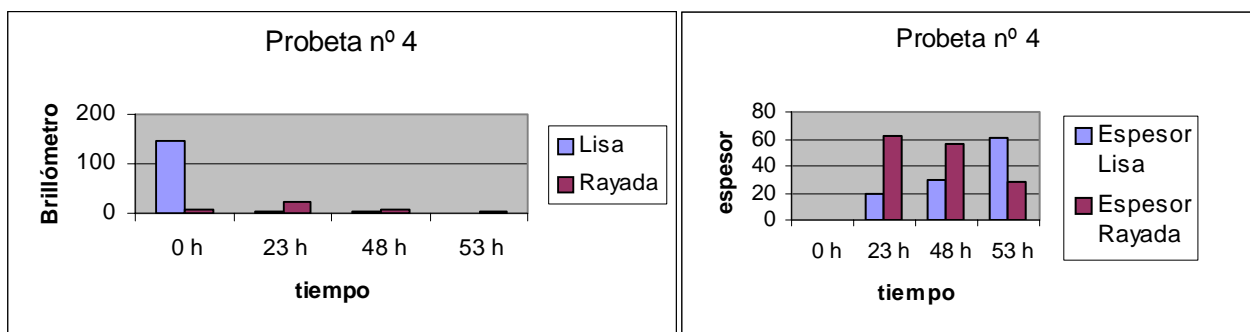
IL. 4.107. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 2 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 3



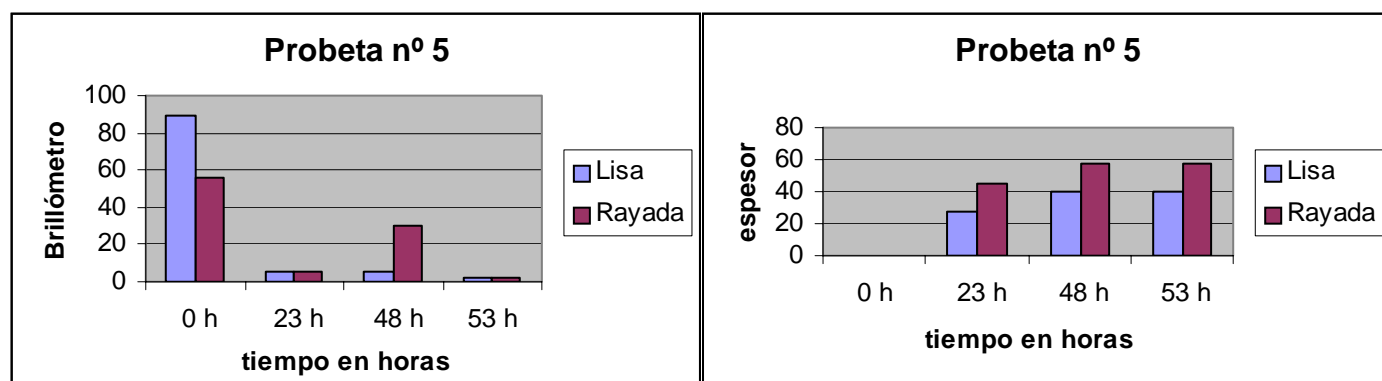
IL. 4.108. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 3 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 4



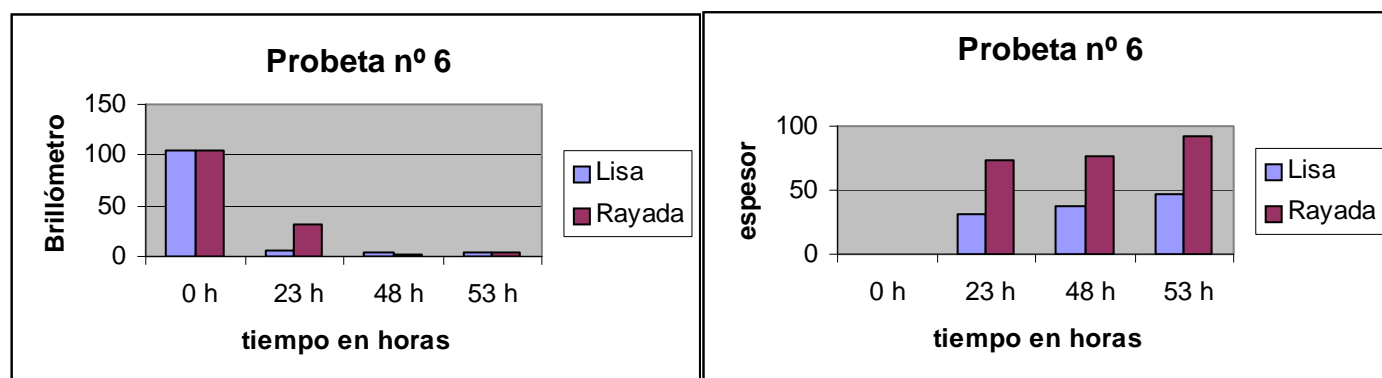
IL. 4.109. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 4 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 5



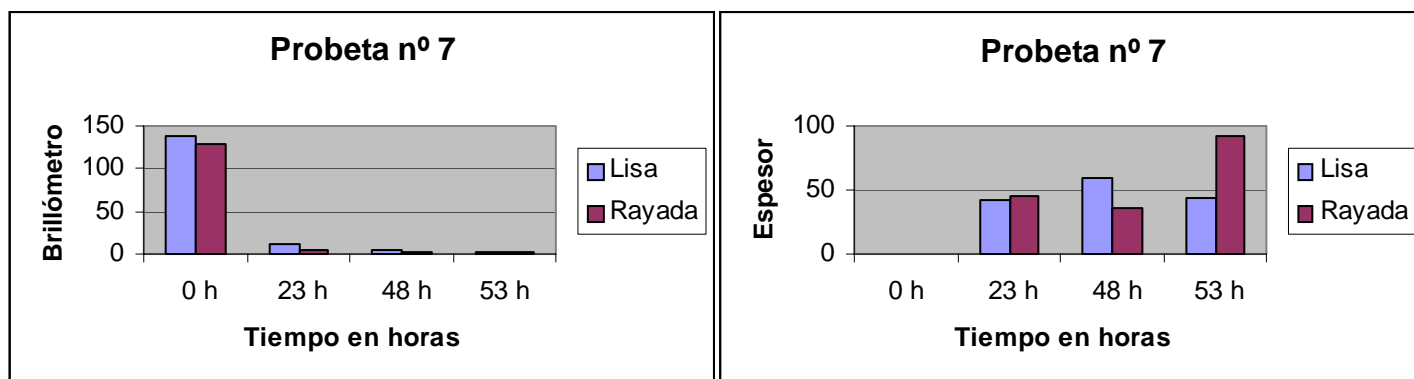
IL. 4.110. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 1 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 6



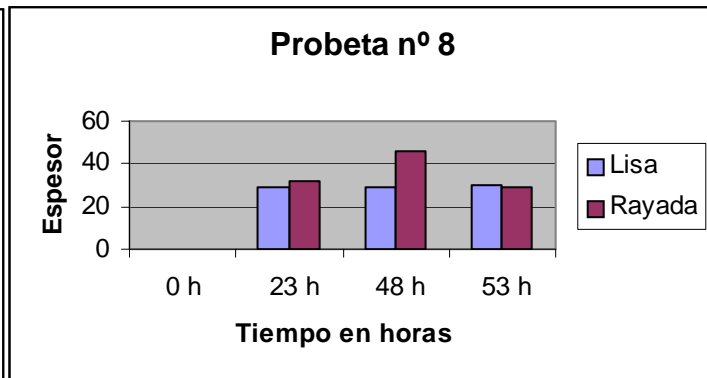
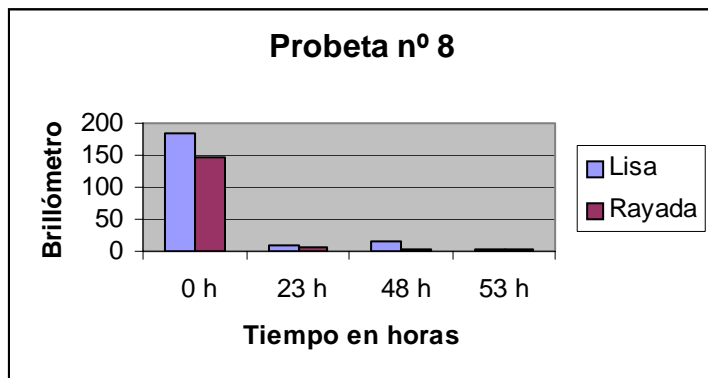
IL.4.111. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 1 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 7



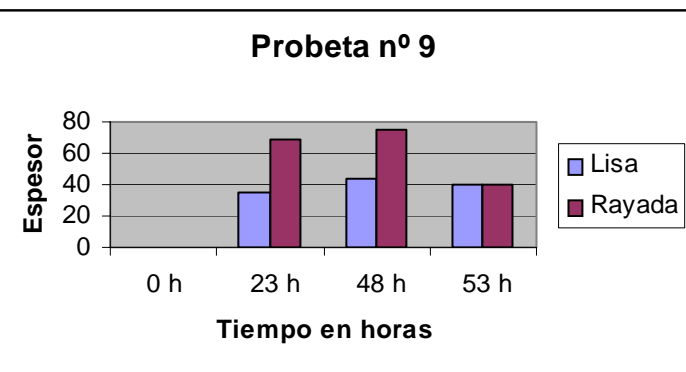
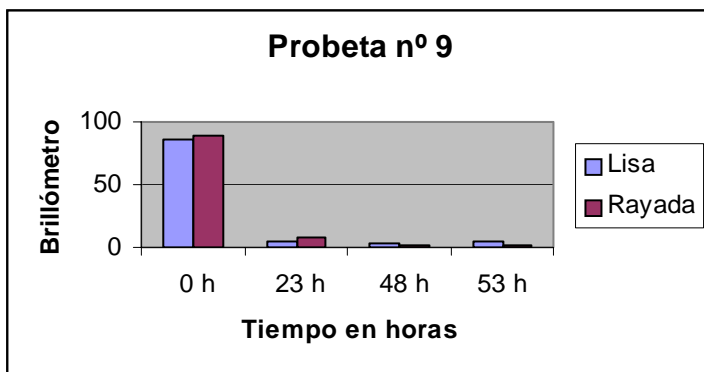
IL.4.112. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 7 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 8



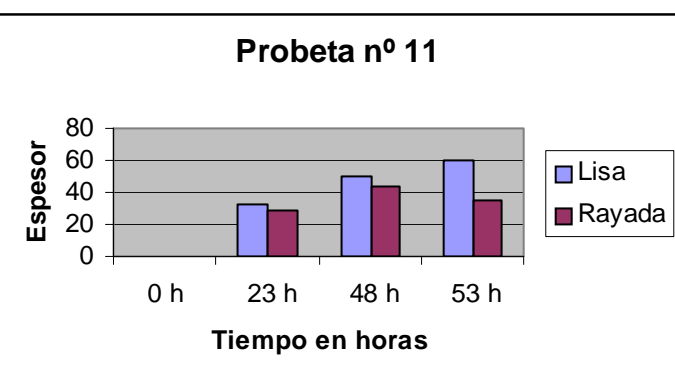
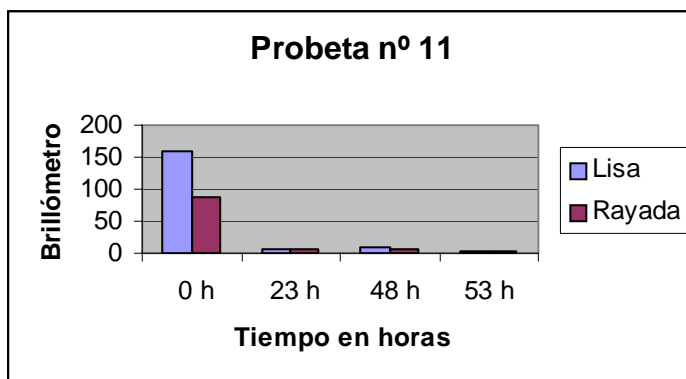
IL. 4.113. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 8 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 9



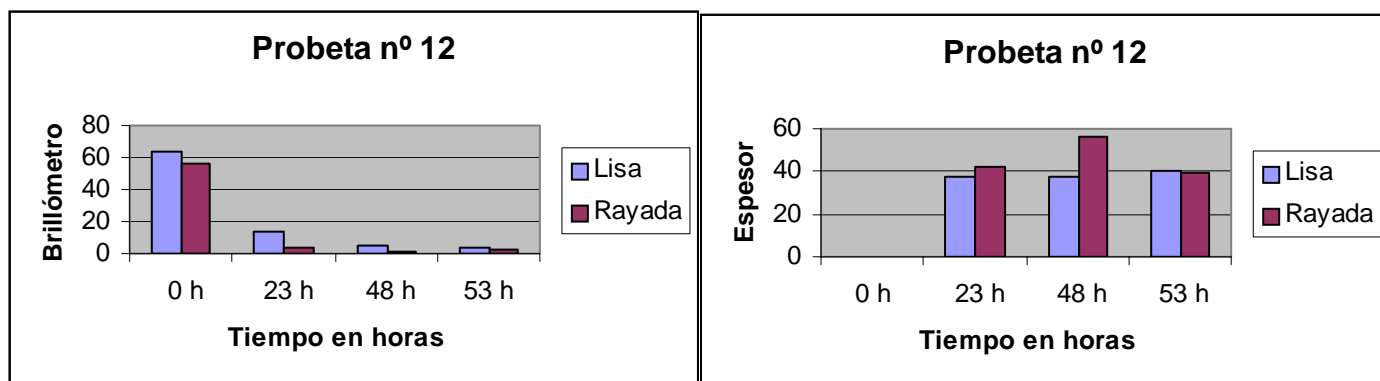
IL: 4.114. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 9 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 11



IL.4.115. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 11 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

Probeta nº 12



IL. 4.116. Variación de brillo y espesor en la probeta nº 1 después de los distintos tiempos de residencia en la cámara de niebla salina.

A continuación se presenta una tabla con los valores medios de pérdida de brillo y aumento de espesor después de la permanencia de las probetas en el ensayo de la cámara de niebla salina.

Tabla 4.IV. Valores medios de pérdida de brillo y aumento de espesor de la capa de óxido

	Pérdida de brillo %	Aumento de espesor
Probeta 1	94	10,65
Probeta 2	93	15,81
Probeta 3	98	22,34
Probeta 5	98	12,61
Probeta 6	96	14,24
Probeta 7	97	8,86
Probeta 8	97	1,12
Probeta 9	94	9,31
Probeta 11	97	28,21
Probeta 12	94	2,65

Si tratamos de relacionar la pérdida de brillo de las probetas con el aumento del espesor de la capa de óxido, vemos que se cumple para los casos extremos. Por ejemplo, las probetas P. 3, y P. 11 son las que mayor pérdida de brillo tienen después del ensayo de residencia en la cámara de niebla, debido a que son las que tienen un mayor aumento de la capa de óxido.

De forma contraria, la P. 12 es la que menor pérdida de brillo presenta tras la residencia en cámara de niebla salina, debido a que es la que menor aumento de espesor de la capa de óxido presenta.

Este criterio se debería cumplir en la P. 8, pero debido al desprendimiento de la capa de óxido su peso medido es anormalmente bajo.

Cámara Kesternich.

Las probetas preparadas para este ensayo fueron desbastadas y desengrasadas antes de su introducción en la cámara. Se mantuvieron durante un tiempo de 8 horas en su interior a una temperatura de 40°C y en condiciones de saturación. Transcurrido este tiempo se abrió la cámara y se mantuvo en esta situación hasta la eliminación total del SO₂ (según la norma son 16 horas). El proceso final consiste en el lavado con agua destilada y posterior secado en chorro de aire caliente.

Las probetas se pesaron en balanza de precisión antes y después de ser sometidas a este ensayo. Los resultados obtenidos en cuanto a producción de óxidos y sulfatos se reflejan en la tabla 4.V.

Tabla 4.V. Peso de óxidos y sulfatos producidos en el ensayo de la cámara Kesternich

Muestra	Peso antes del ensayo	Incremento de peso %
P 1	4.0394	0,064
P 2	4.2339	0,066
P 3	3.4624	0,066
P 5	4.1078	0,088
P 6	3.9136	0,073
P 7	4.2517	0,079
P 8	4.0041	0,074
P 9	1.6601	0,156
P 11	4.5754	0.08
P 12	4.7837	0,071

La inspección visual de las probetas ensayadas revela un deterioro importante de las muestras después de ser sometidas a un único ciclo de cámara Kesternich, lo cual nos hace pensar que el comportamiento de este material en ambientes urbanos e industriales será poco adecuado.

El incremento de peso debido a la formación de productos de corrosión es similar en todas las probetas ensayadas. Sólo se aprecia una pequeña diferencia en la probeta nº 9. Sin embargo las diferencias existentes son tan pequeñas que es difícil valorar el comportamiento de los distintos materiales expuestos.

Todo lo anterior queda de manifiesto a la vista de las macrográficas obtenidas mediante microscopía óptica y MEB que se aportan en las ilustraciones siguientes. También se aportan los correspondientes espectros EDS efectuados a todas las muestras, los cuales ayudarán a identificar todas las sustancias depositadas en la superficie de las muestras durante los distintos ensayos efectuados.

Probeta 1

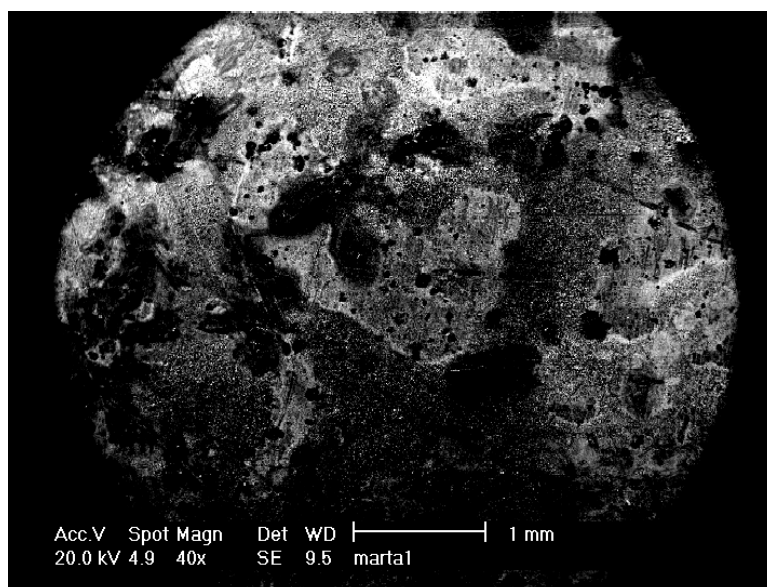
En la macrografía obtenida por microscopia óptica (Il.4.117), se aprecia la formación de óxidos de zinc e hidroxisulfato de cinc en toda la superficie de la muestra (como se puede deducir del espectros EDS de la Il.4.119 y en todos los siguientes). En algunas zonas como la próxima al orificio preparado para la

sujeción de la muestra en el interior de la cámara, se aprecia la incipiente formación de grietas debido al intenso ataque químico sufrido por la muestra.

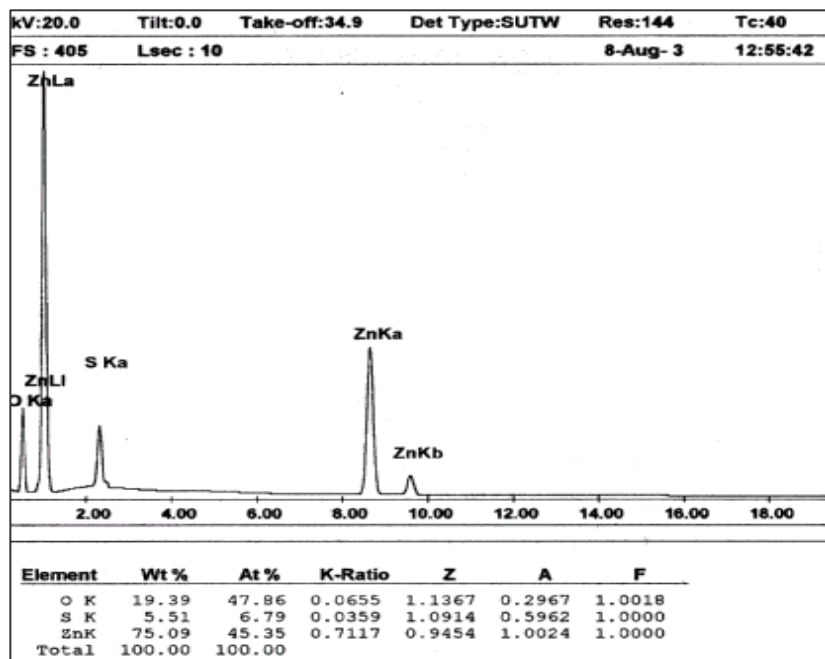


IL.4.117. Macrografía de microscopio óptico de la muestra 1 a X 4.

La Il.4.118 representa una macrografía efectuada con MEB. En ella se aprecia que la superficie total de la muestra se encuentra atacada de forma importante. Las zonas claras representan óxidos de zinc y las oscuras hidróxisulfato de zinc hidratado; en el espectro de la Il. 4.119 se detecta la presencia de gran cantidad de azufre lo que justifica su presencia.



IL. 4.118. Macrografía obtenida por MEB de la muestra 1 a X 40

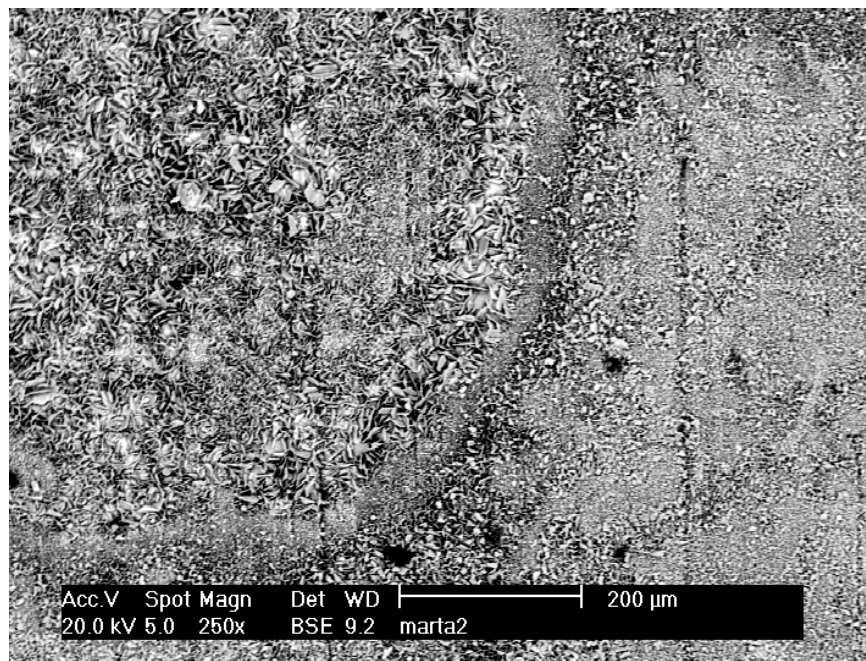


IL. 4.119 Espectro EDS de la muestra 1.

Probeta 2

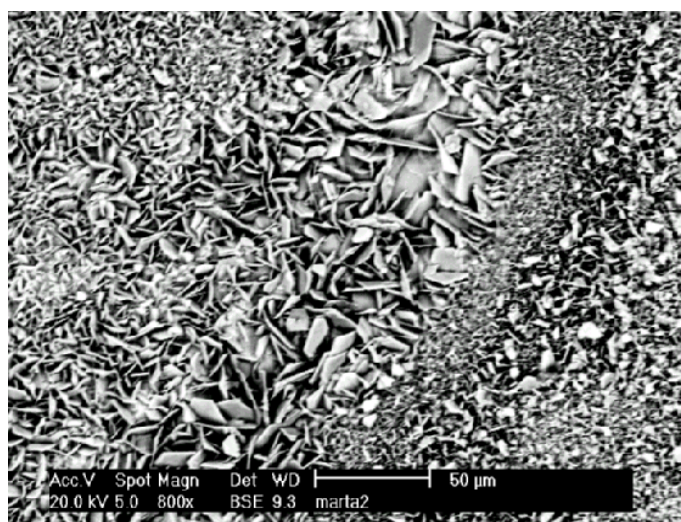


IL. 4.120 Macrografía óptica de la muestra 2. a X 4.

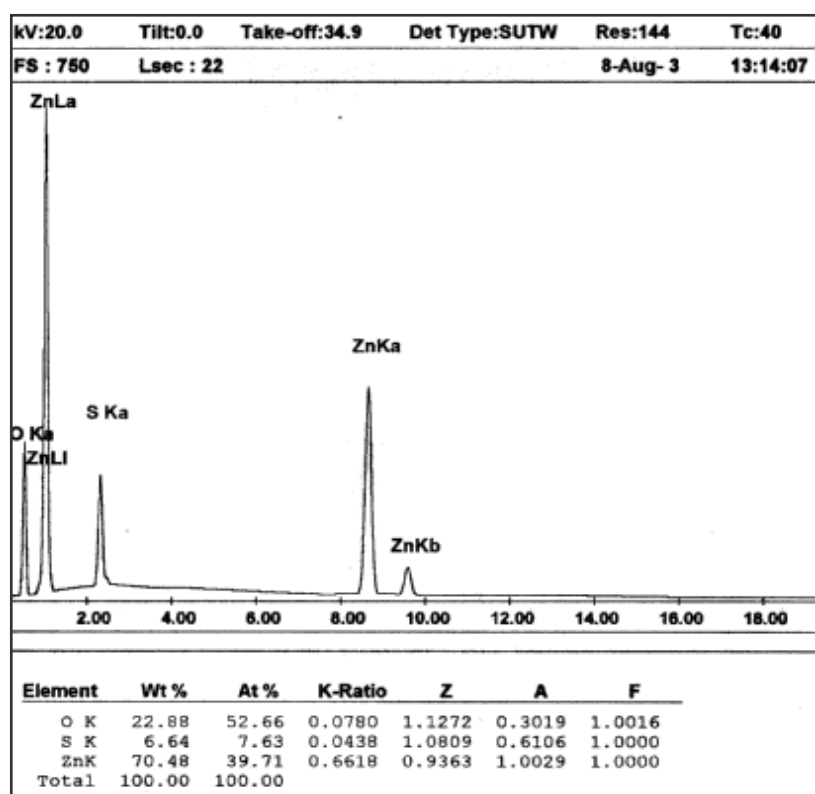


IL. 4.121. Micrografía obtenida por MEB de la muestra 2 a X 250.

En las ilustraciones 4.120, 4.121 y 4.122 se aprecia la formación de óxidos de gran tamaño y sulfatos que se generan en la superficie de la muestra durante el ensayo. De la ilustración 4.123 podemos deducir que los productos iniciales que se forman son $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$, los cuales durante el transcurso del ensayo evolucionan a $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

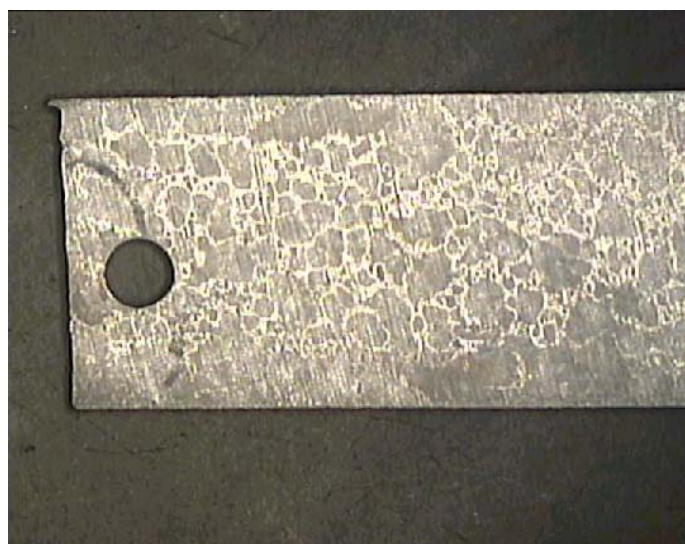


IL. 4.122. Detalle de la ilustración 4.121 donde se observa la formación de óxidos de gran tamaño a X 500.

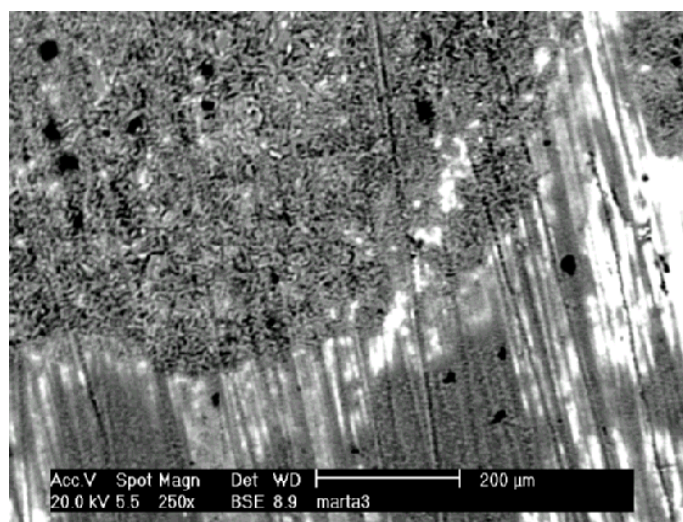


IL. 4.123 Espectro EDS de la muestra 2

Probeta 3

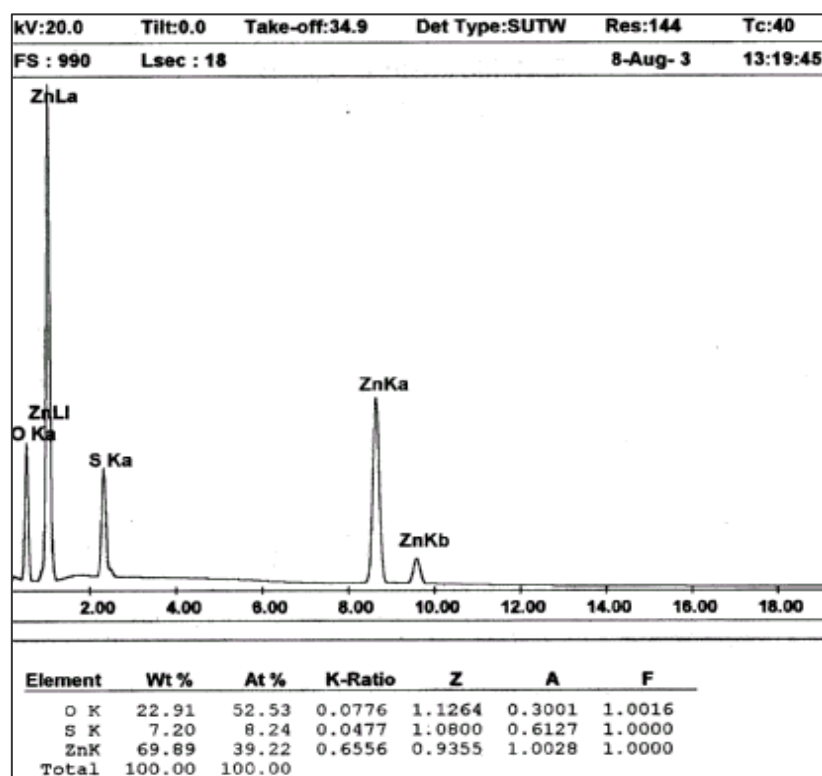


IL. 4.124 Macrografía de microscopio óptico de la muestra 3 a X 4



IL. 4.125 Micrografía obtenida por MEB de la muestra 3 a X 250.

La Ilustración 4.124 representa una macrografía de la superficie de la muestra 3 después del ensayo, como se aprecia está totalmente atacada por óxido de zinc (de color blanco) e hidroxisulfato de zinc hidratado (ver ilustración 4.126) de color oscuro como se aprecia en detalle en la ilustración 4.125

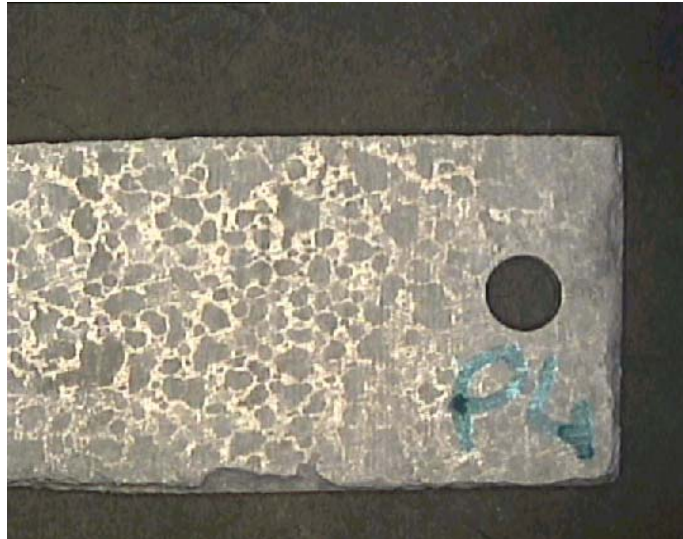


IL. 4.126 Espectro EDS de la muestra 3

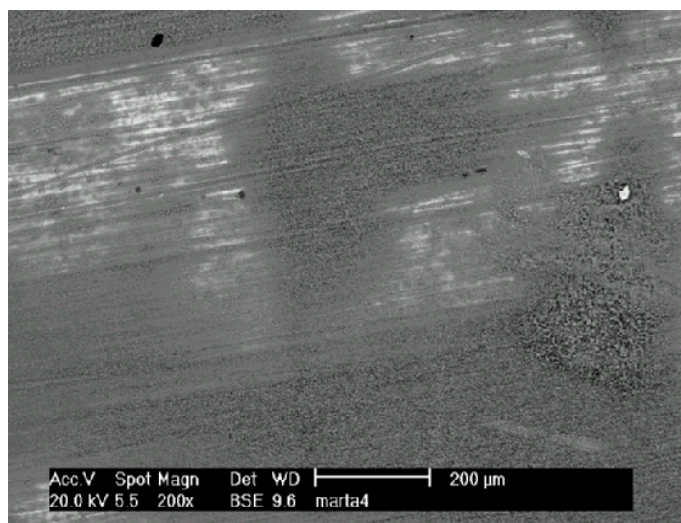
Probeta 4

En la ilustración 4.127 se aprecia el aspecto de la superficie de la muestra 4 después del ataque que se produce en la cámara. Aparecen manchas blancas de óxido de zinc sobre un fondo oscuro de hidróxido sulfato de zinc. Esto se aprecia mejor en el detalle de microscopia electrónica de barrido que se aporta en la ilustración 4.128.

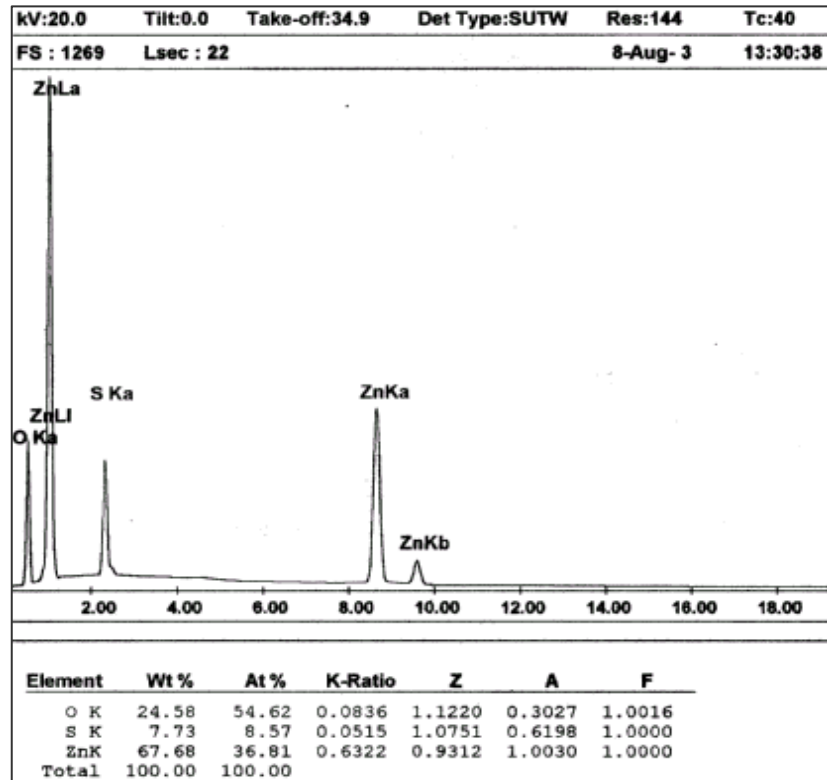
La ilustración 4.129 corresponde a un espectro EDS de la muestra 4. De su estudio podemos deducir la relación atómica y así la formulación aproximada de los compuestos de oxidación que aparecen en la superficie de la plancha después del ensayo.



IL. 4.127. Macrografía de microscopio óptico de la P. 4 a X 4



IL. 4.128. Micrografía obtenida por MEB de la P. 4 a X 200.



IL. 4.129. Espectro EDS de la P. 4

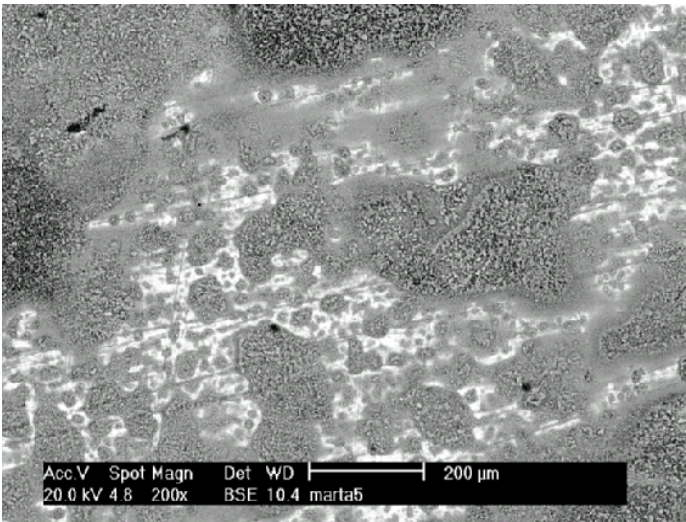
Probeta 5

En la ilustración 4.130 aparece la superficie atacada de la muestra 5 después del ensayo de permanencia en cámara. En ella se puede apreciar la dirección de desplazamiento de los productos de corrosión producidos, dada la disposición de la probeta en el interior de la cámara.

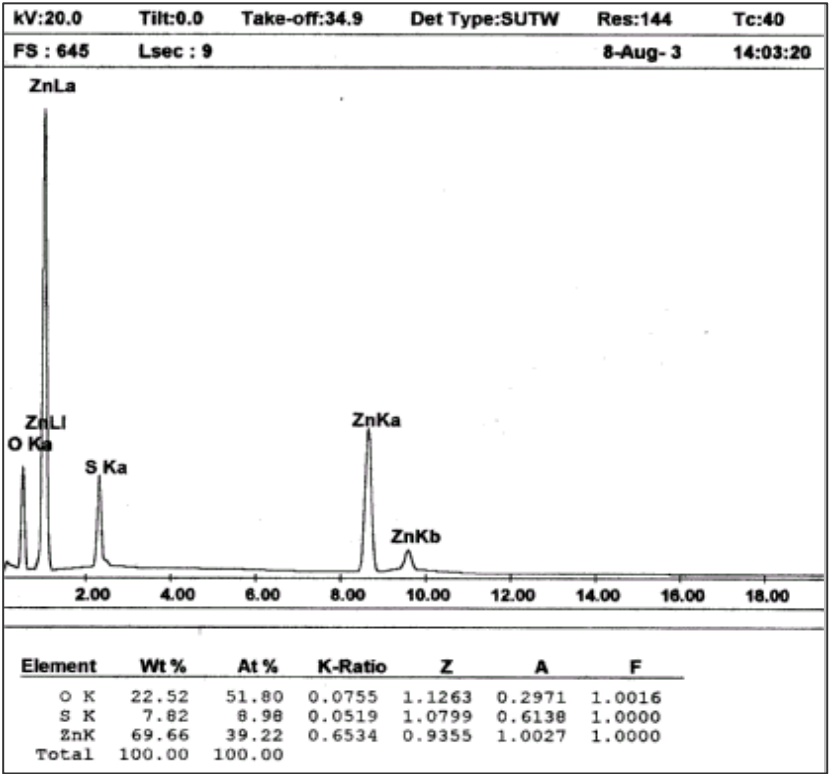


IL. 4.130. Macrografía de superficie de la P. 5. a X 4

En la ilustración 4.131 se aprecian en detalle los productos generados por la atmósfera sulfurosa sobre la superficie de la muestra. Como en todos los casos (ya que la información obtenida en el espectros EDS es idéntica a las demás muestras) corresponde a óxido e hidróxido sulfato de zinc.



IL. 4.131. Micrografía obtenida por MEB de la P. 5 a X 200.



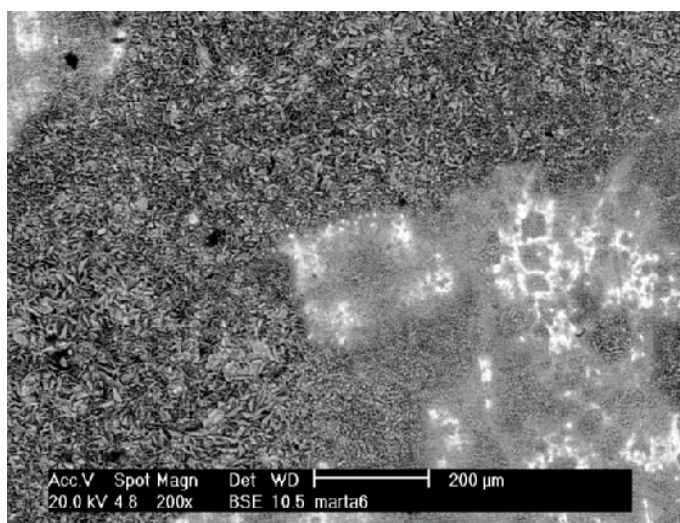
IL. 4.132. Espectro EDS de la P. 5

Probeta 6

En la ilustración 4.133 y en su detalle (IL.4.134) se aprecia el estado de corrosión producido en la superficie de la muestra después de la permanencia en cámara de ambiente sulfuroso durante ocho horas. Como se percibe la degradación de la superficie es importante. Para obtener este tipo de superficie en condiciones naturales, tendríamos que depositar la probeta en un ambiente húmedo e industrial durante un larguísimo periodo de tiempo de difícil cuantificación.

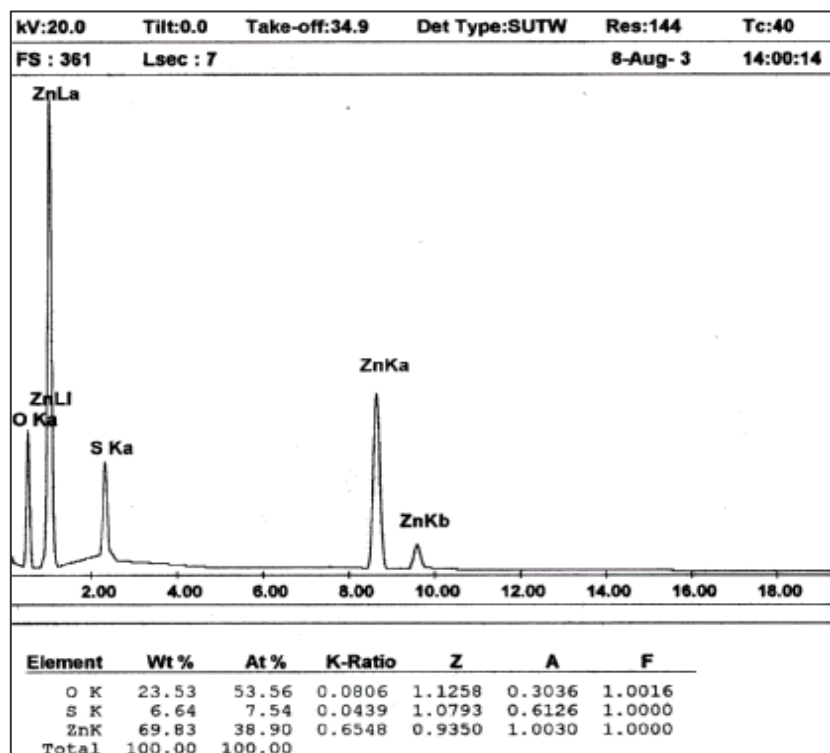


IL. 4.133 Macrografía de superficie de la P. 6. a X 4.



IL. 4.134 Detalle de la muestra obtenido por MEB a X 200.

La ilustración 4.135 corresponde a un espectro EDS de la muestra 6 donde la relación atómica de los compuestos obtenidos permanece constante.



IL. 4.135. Espectro EDS de la P. 6

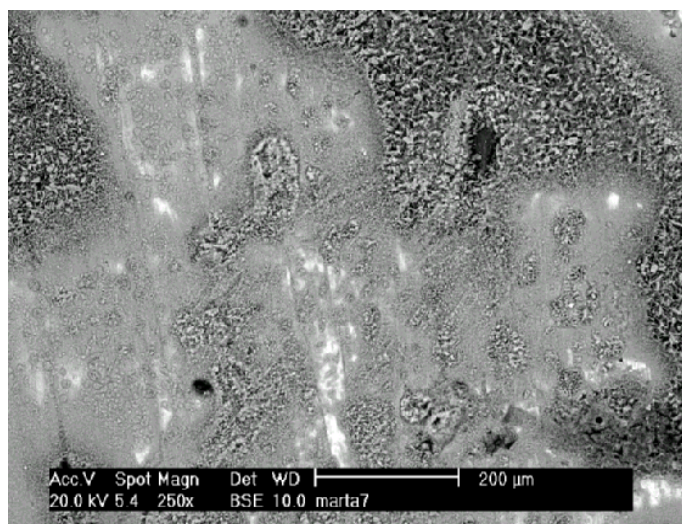
Probeta 7

En la macrografía 4.136 se aprecia el estado de la superficie de la muestra 7. Como se aprecia el ataque sulfuroso es generalizado e importante.

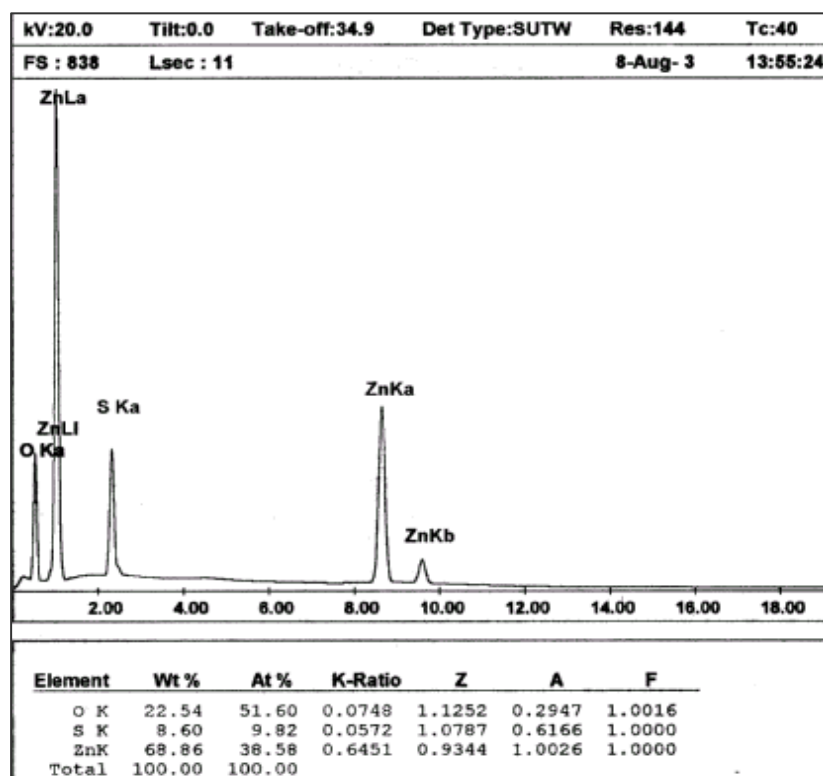


IL. 4.136. Macrografía de superficie de la P. 7 a X 4.

En el detalle de la superficie (IL. 4.137) de la muestra, se aprecia la severidad del ataque producido, lo cual produjo una mayor cantidad de hidroxisulfato en detrimento de la cantidad del óxido de zinc producido. Esto concuerda con el espectro EDS de la ilustración 4.138.



IL. 4.137 Detalle de la superficie de la P. 7, obtenida por MEB a X 200



IL. 4.138 Espectro EDS de la P. 7

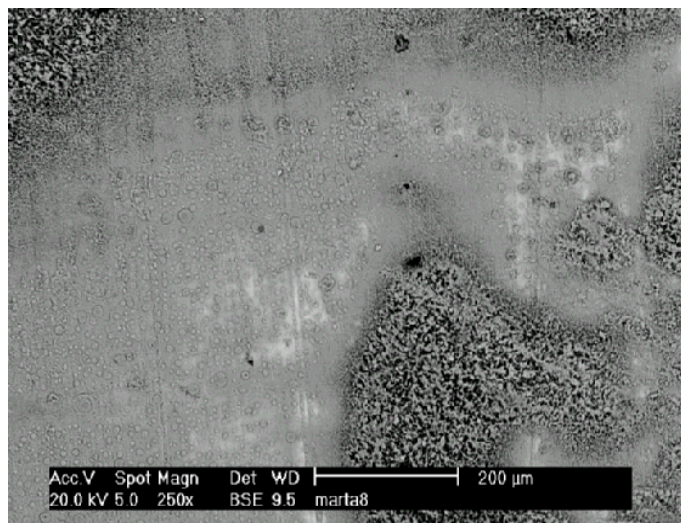
Probeta 8

Como se puede apreciar en la ilustración 4.139 y de forma mas concreta en su detalle (IL.4.140), el ataque de la superficie en esta probeta ha sido menos intenso que en los casos anteriores. Se detecta que las zonas ocupadas tanto por óxido como por hidroxisulfato son mas reducidas.

Por último, se puede ver con claridad como la superficie que rodea la perforación efectuada para colgar la muestra está limpia, siendo esta zona la más susceptible de presentar corrosión dado el elevado índice de deformación que presenta.

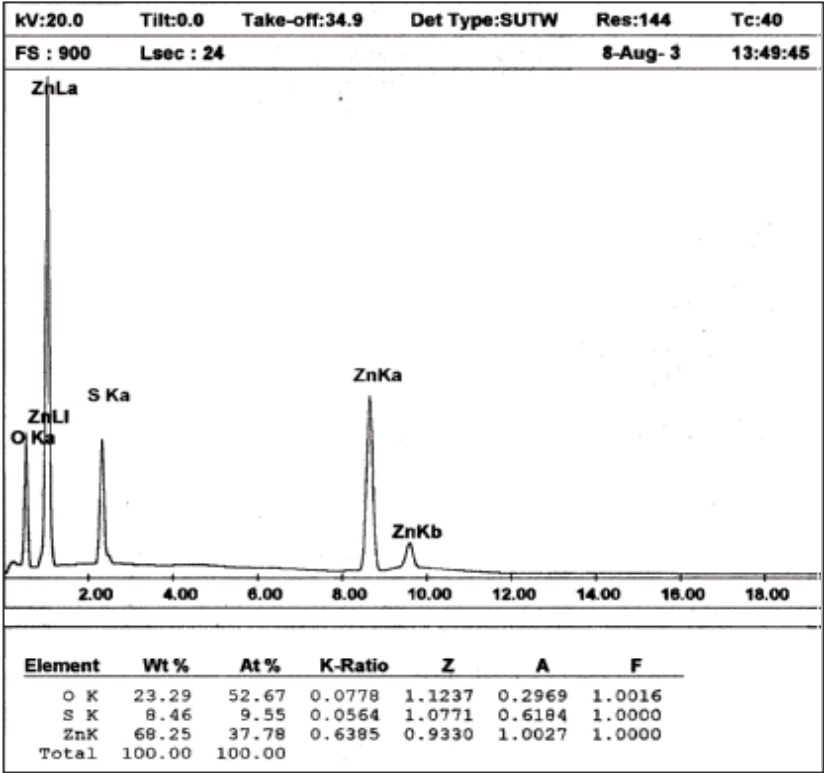


IL. 4.139 Macrografía de superficie de la P. 8. a X 4.



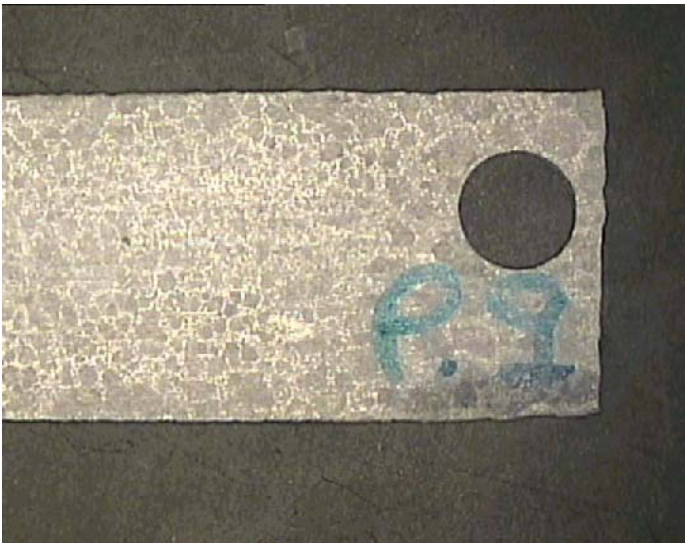
IL. 4.140. Detalle de la superficie de la P. 8 obtenido por MEB a X 250.

La ilustración 4.141 representa un espectro EDS de la muestra 8. En el, no se aprecia información de especial interés con respecto a los anteriores.



IL. 4.141. Espectro EDS de la P. 8

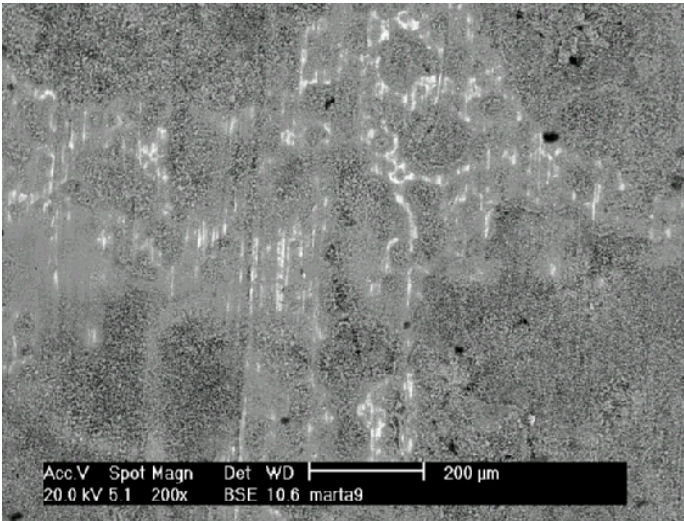
Probeta 9



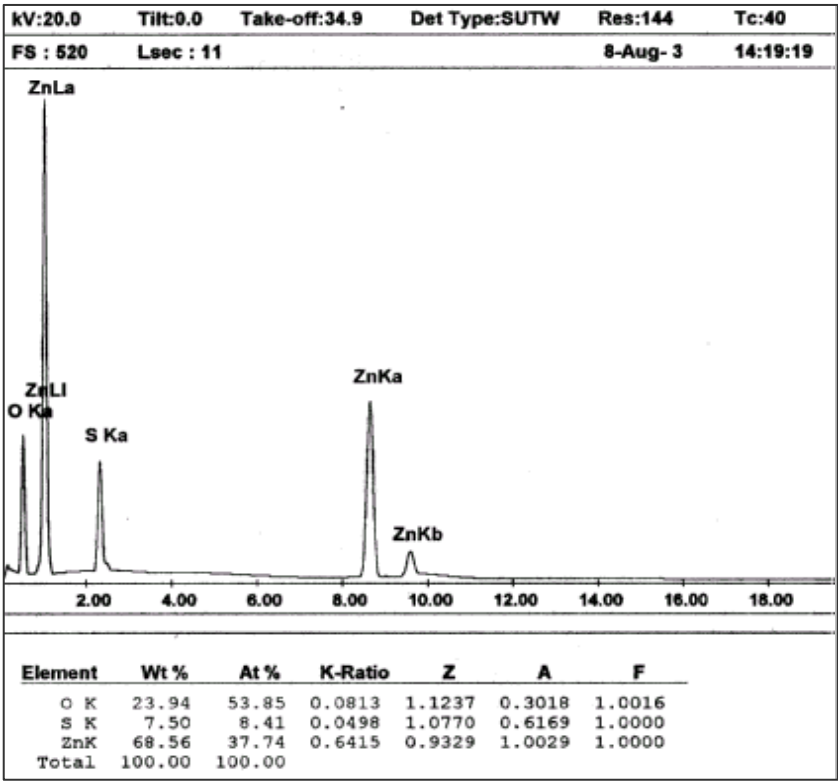
IL. 4.142. Macrografía de superficie de la P. 9. a X 4.

En la ilustración 4.142 se aprecia un estado poco oxidado de la superficie. De hecho se mantiene la grabación con tinta del número de probeta. El subproducto mayoritario obtenido tras el ensayo es óxido de zinc.

La ilustración 4.143 se presenta el óxido de zinc producido de color blanco y en el resto de la matriz se aprecian zonas de pequeño tamaño que corresponden al hidroxisulfato de zinc.



IL.4.143. Detalle de superficie de la P. 9 a X 200.

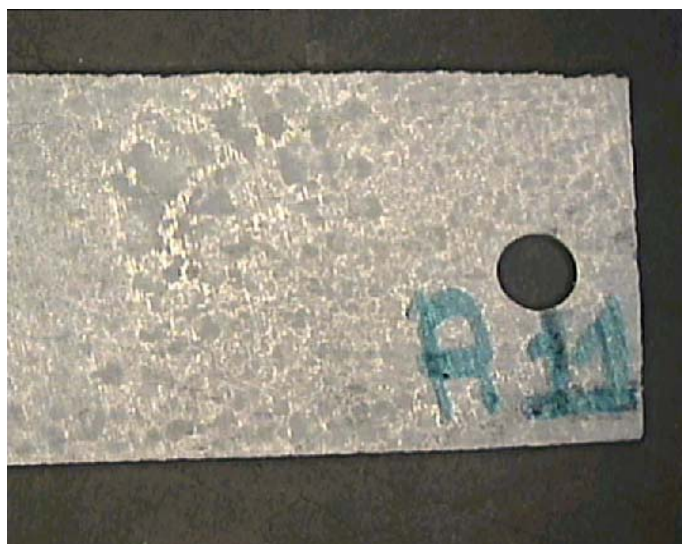


IL. 4.144. Espectro EDS de la P. 9

Probeta 11

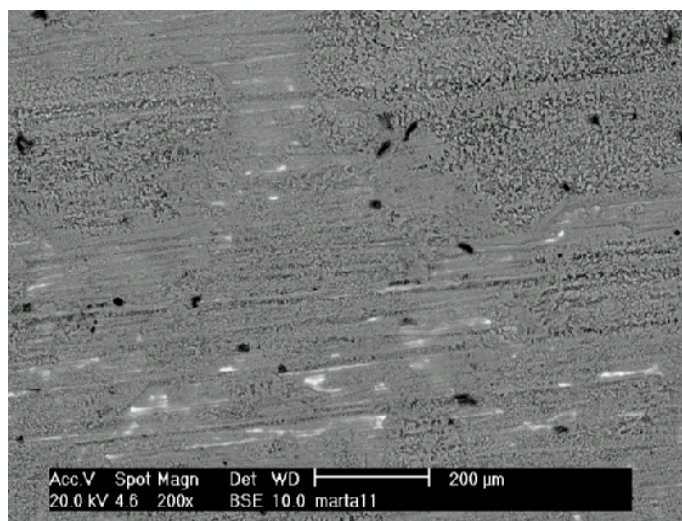
En la ilustración 4.145 aparece el estado en que quedó la superficie de la probeta 11 después del ensayo. Como se aprecia en ella, la intensidad del ataque no fue muy alta, dado que permanecen las marcas de rotulación para la identificación que se efectuaron en la superficie de la misma.

En la ilustración 4.146 se aprecia muy poca cantidad de óxido diseminada por la superficie de la muestra, pero por el contrario, la casi totalidad de la superficie de la matriz, está cubierta de hidroxisulfato de zinc, de pequeño tamaño de partícula. También se aprecian pequeñas picaduras de color negro diseminadas por la superficie de la probeta.

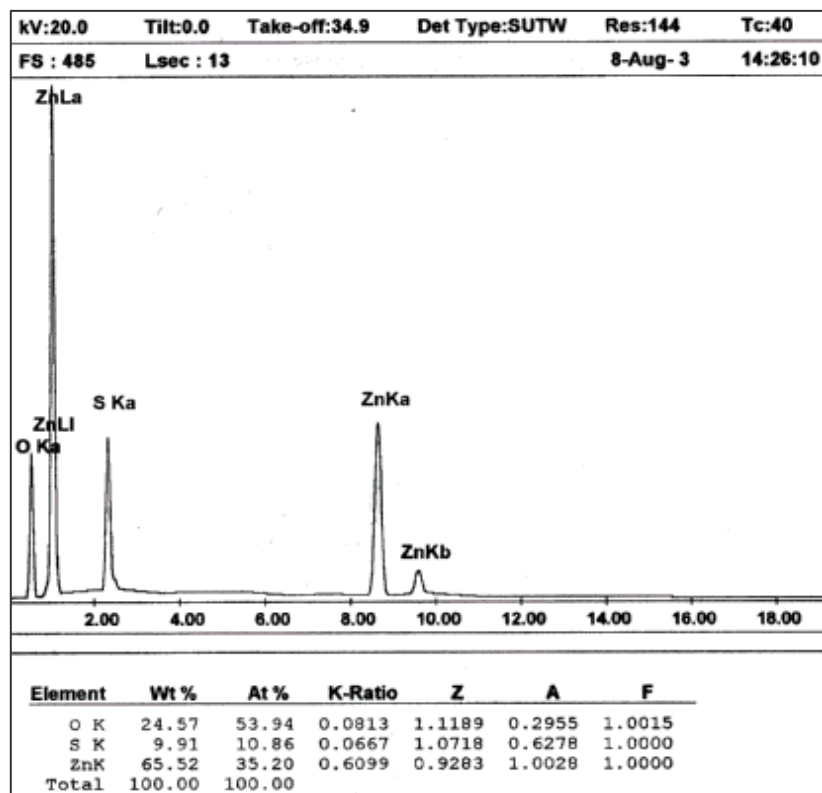


IL. 4.145. Macrografía de la superficie de la P. 11. a X 4

En el espectro EDS de la ilustración 4.147 no se aprecia información de interés relevante, frente a los espectros EDS de las anteriores muestras. La relación atómica de los elementos que aparecen se mantiene prácticamente constante.



IL. 4.146. Detalle de la superficie de la P. 11 obtenido por MEB a X 200.



IL. 4.147. Espectro EDS de la P. 11

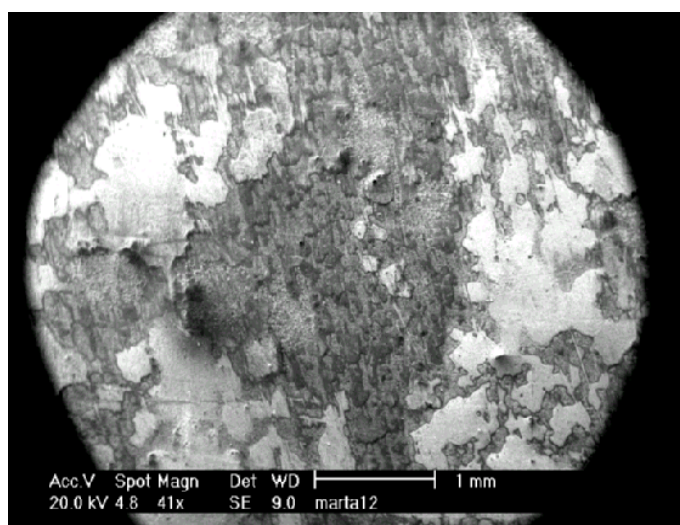
Probeta 12

En la ilustración 4.148 que corresponde a una macrografía de la superficie de la muestra 12, se aprecia gran cantidad de óxido de zinc repartido por la superficie de la probeta.

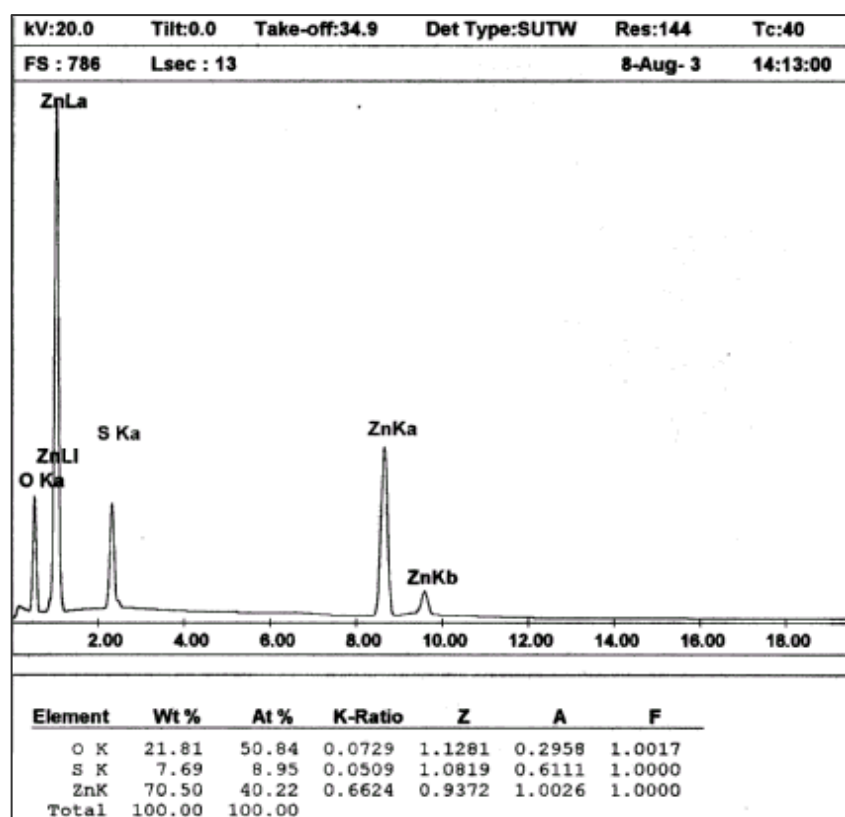


IL. 4.148 Macrografía de superficie de la P. 12 a X 4.

En la ilustración 4.149. se aprecia la distribución en la superficie de la probeta del óxido de zinc frente al hidróxisulfato. Como se aprecia, equivale al 50% de cada uno.



IL. 149. Detalle de superficie de la muestra 12 obtenida por MEB a X 41.



IL. 4.150. Espectro EDS de la muestra 12

Podríamos resumir que en todos los ensayos permanece constante la relación entre el oxígeno, azufre y zinc y analizado en la superficie de las muestras y que corresponde a $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$, el cual se forma a partir del $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ existente solo al

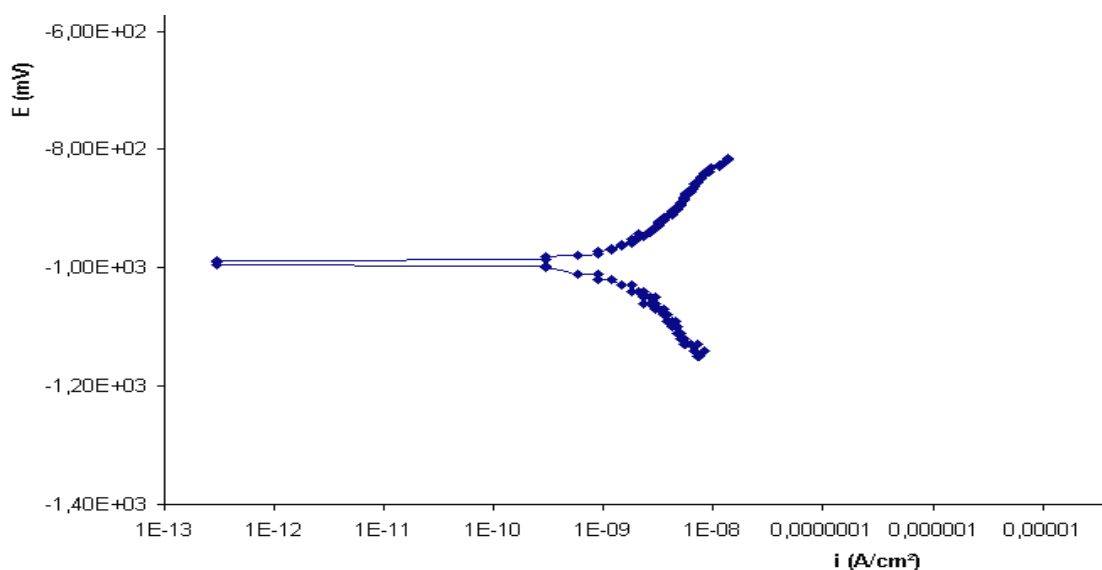
principio del ensayo. Si el tiempo de permanencia de la muestra en cámara fuera mayor, obtendríamos $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4.4.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización fueron obtenidas mediante un equipo que constaba de un potenciostato y una cuba de cristal a la medida para el tamaño de las probetas. La cuba contenía una disolución 0,1 M de KClO_4 sin desairear. En ella se introdujeron las muestras desbastadas y con un electrodo soldado en la cara posterior, el cual se unía al aparato de medida.

Probeta 1

El potencial de corrosión calculado a partir de la gráfica es de -980 mV. No aparece zona de pasivación ni repasivación por lo que el comportamiento frente a la corrosión es activo en todos los rangos del ensayo. Todo ello se deduce de la ilustración 4.151 que corresponde a la curva de polarización de la probeta 1.



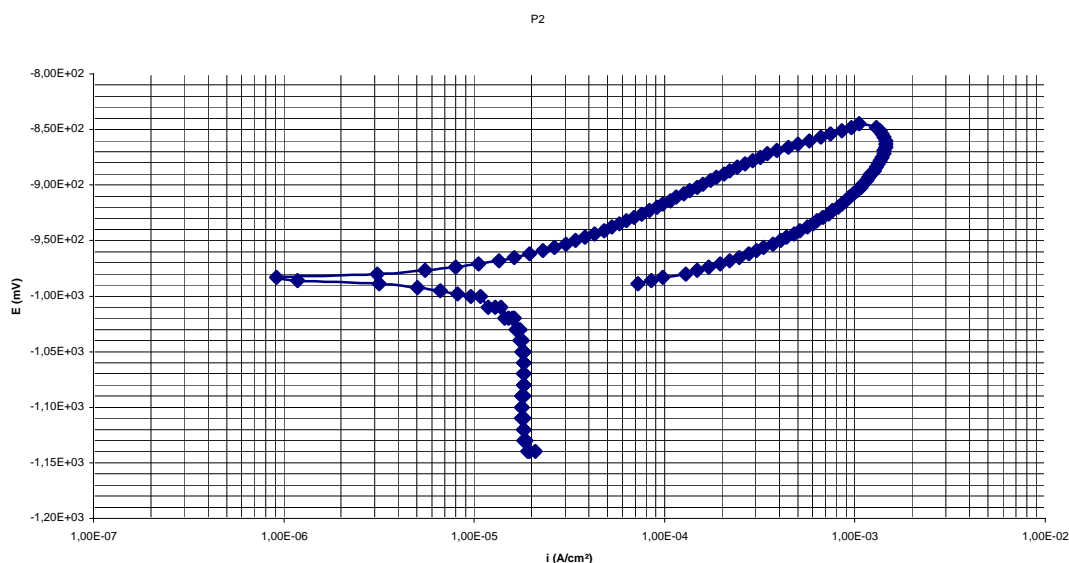
IL. 4.151. Curva de polarización de la probeta 1

No se puede determinar la densidad de corriente para el potencial de corrosión fijado, dada la forma de la función obtenida en la gráfica es imposible determinar el punto de cruce de las pendientes anódica y catódica.

Probeta 2

Como se aprecia en la ilustración 4.152, el potencial de corrosión estimado es de aproximadamente -983 mV. No se aprecia zona de pasivación ni de repasivación en la gráfica). No se puede determinar para que potencial comienza la picadura ya que el comportamiento del material frente a la corrosión es activo en todos

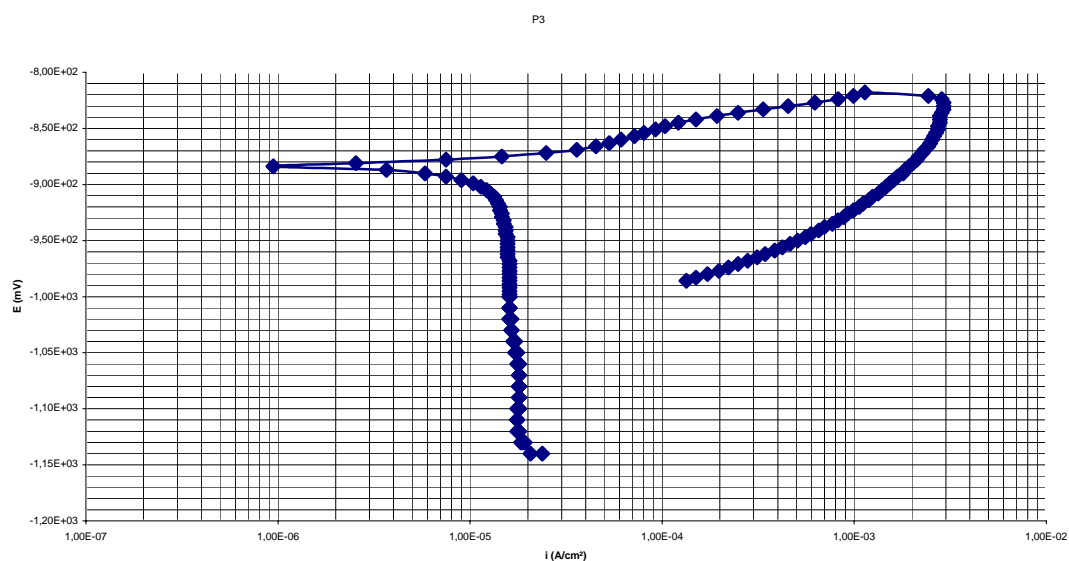
intervalos del ensayo y además nos estamos moviendo en un intervalo de densidad de corriente aproximado de $1,8\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$. El control de corrosión es catódico.



IL. 4.152. Curva de polarización de la muestra 2

Probeta 3

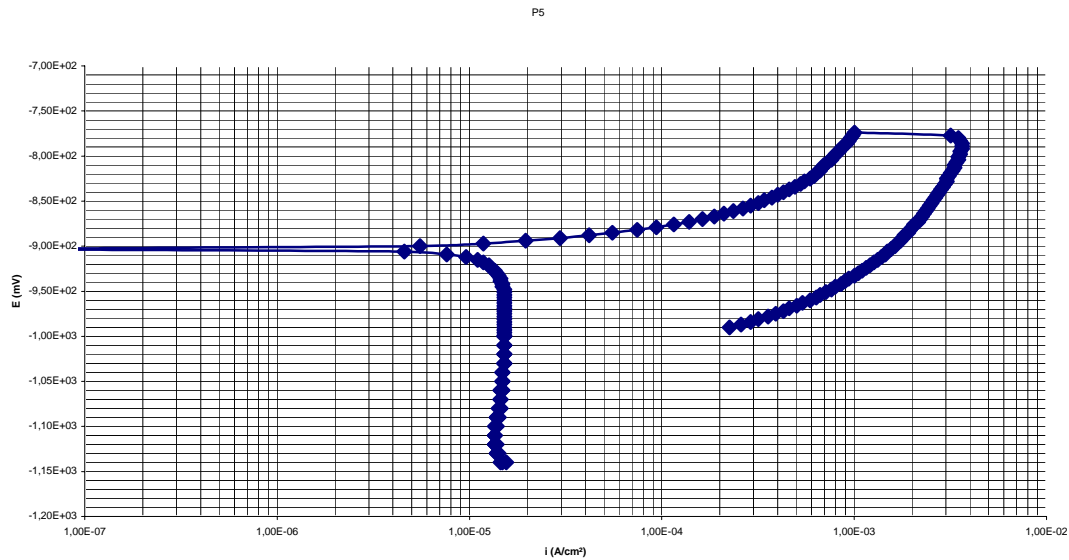
El comportamiento de la probeta 3 como se deduce de la ilustración 4.153, es similar a la anterior, no detectándose zona de pasivación ni repasivación frente a la corrosión en todos los intervalos, por lo que el comportamiento es activo en cualquier condición. La única diferencia es que el potencial de corrosión es de -884mV para las mismas densidades de corriente. Para que existieran zonas pasivas los valores de densidad de corriente deberían estar comprendidos entre 10^{-6} - 10^{-7} A/cm^2 y en nuestro caso estamos en un intervalo próximo a $1,30\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$, lo cual justifica el comportamiento activo de la plancha de cinc. El control de corrosión es catódico.



IL. 4.153 Curva de polarización de la muestra 3

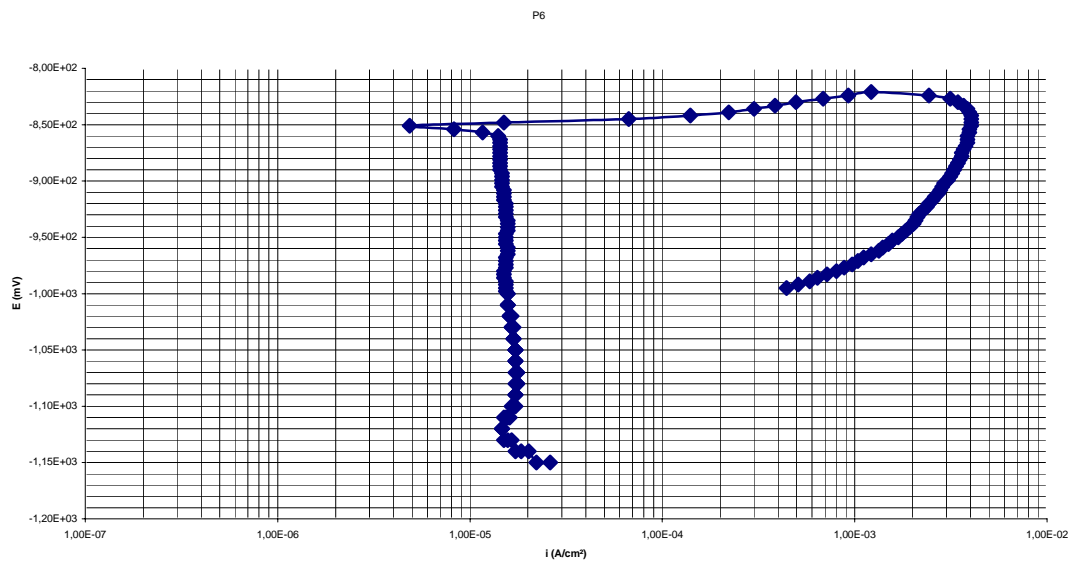
Probeta 5

La muestra 5 como aparece en la ilustración 4.154, tiene un comportamiento idéntico a la anterior en cuanto al potencial de corrosión (-903mV) solo se diferencia en que los valores de densidad de corriente son un poco inferiores, aunque de forma inapreciable ($1,20\text{E-}05$). Por lo tanto su comportamiento será totalmente activo frente a la corrosión. No se puede determinar a que potencial comienza la picadura dadas las pendientes que se aprecian en la gráfica, tampoco existen zonas de pasivación ni de repasivación. El control de corrosión es catódico.



IL. 4.154. Curva de polarización muestra 5

Probeta 6

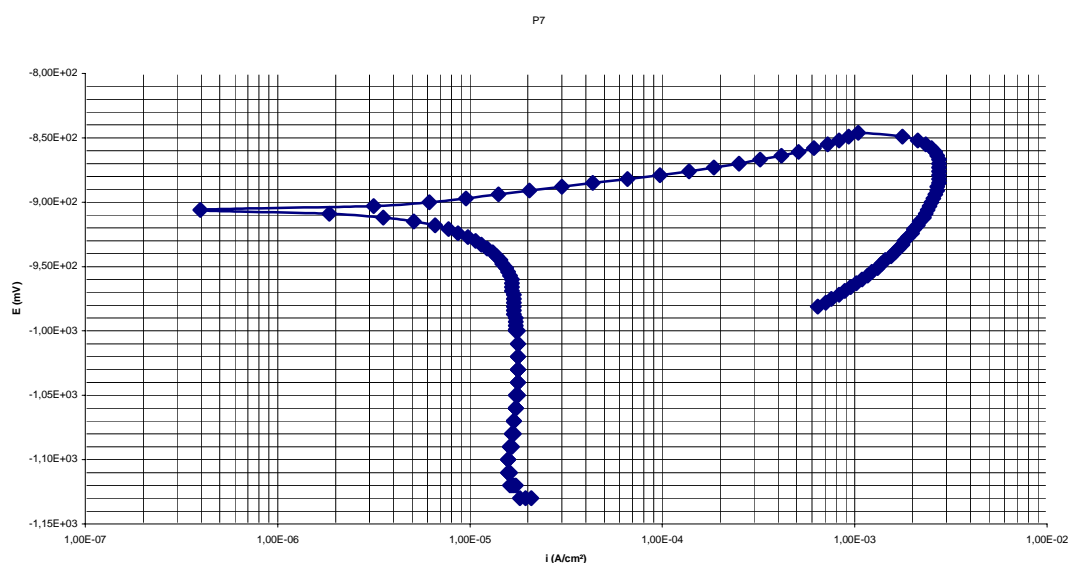


IL. 4.155. Curva de polarización de la muestra 6

El potencial de corrosión calculado para esta probeta (ilustración 4.155), es menor que en los casos anteriores -851 mV. El valor de densidad de corriente encontrado es de $1,0\text{E-}05$ A/cm². Esta información nos permite prever un comportamiento similar frente a corrosión a las anteriores muestras. El control de corrosión estimado es totalmente catódico.

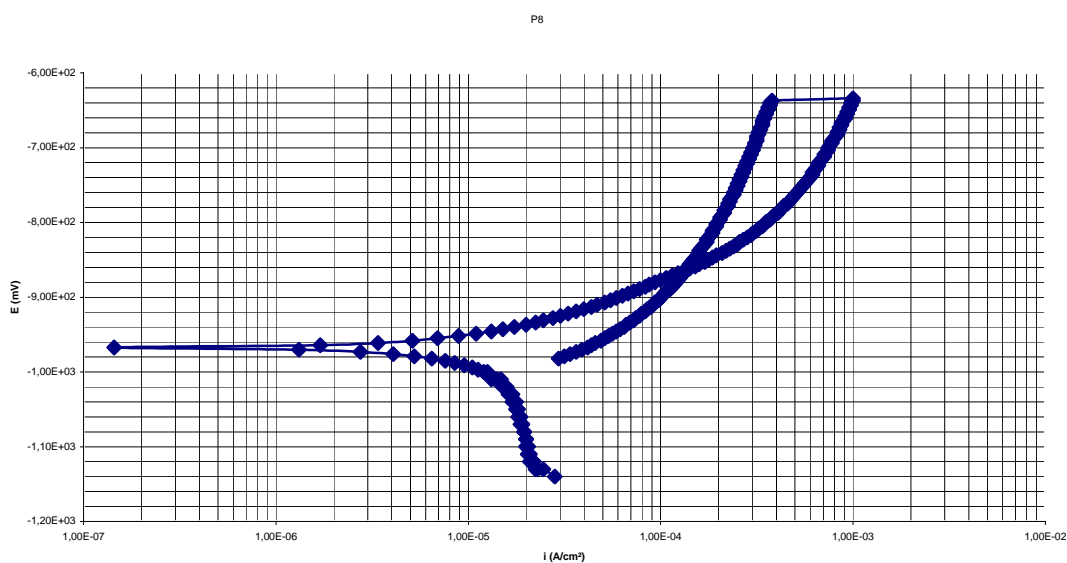
Probeta 7

Los valores obtenidos del ensayo de polarización para este material (ilustración 4.156), coinciden con los de la mayoría de las muestras, es decir -906 mV de potencial de corrosión para densidades de corriente que oscilan alrededor de $5,0\text{E-}05$ A/cm², lo que implica un comportamiento totalmente activo. El control de corrosión estimado es catódico.



IL. 4.156. Curva de polarización de la probeta 7

Probeta 8

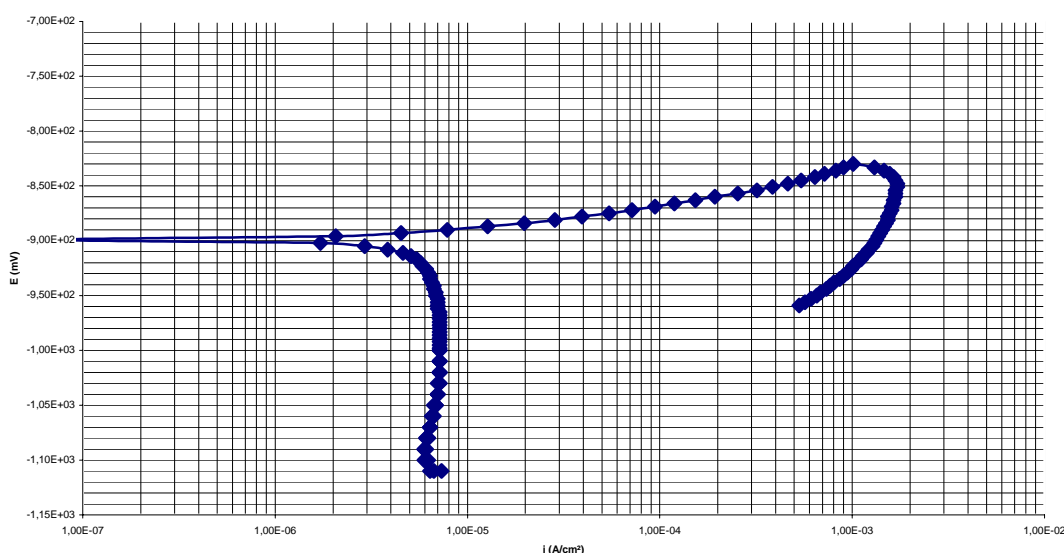


IL. 4.157 . Curva de polarización de la muestra 8

El potencial de corrosión para esta probeta es de -967mV . La información que la gráfica proporciona es contradictoria ya que si bien aparece lo que parece un bucle de repasivación, este se tiene que descartar ya que los valores de densidad de corriente son muy elevados próximos a $1,20\text{E-}06\text{ A/cm}^2$ lo cual elimina esta posibilidad, encontrándonos nuevamente ante un material de comportamiento perfectamente activo frente a la corrosión. Todo ello se aprecia con claridad tras el estudio de la ilustración 4.157.

Probeta 9

Los valores calculados de la gráfica son similares a los de la muestra 7 en cuanto a densidad de corriente $6,0\text{E-}06\text{ A/cm}^2$, no en cuanto a potencial de corrosión que se sitúa en -899mV . Solo se detecta un pequeño desplazamiento de la curva hacia la izquierda aunque de forma casi imperceptible. El control del proceso de corrosión es catódico como se deduce de la ilustración 4.158. Como se puede apreciar en la ilustración, el comportamiento del material frente a la corrosión es activo en todo el rango elegido del ensayo.

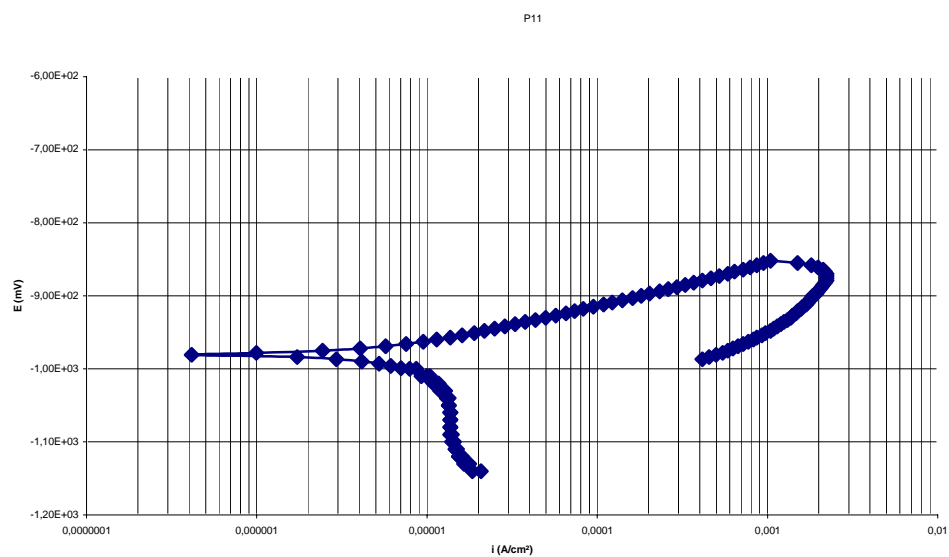


IL. 4.158. Curva de polarización de la muestra 9

Probeta 11

Como se aprecia en la ilustración 4.159, el potencial de corrosión detectado es de -981mV para unos valores de densidad de corriente comprendidos entre $7,0\text{E-}05\text{ A/cm}^2$. Por ello su comportamiento no será similar al de las probetas anteriores dada que para valores similares a los densidad de corriente, presenta uno de los mayores potenciales de corrosión.

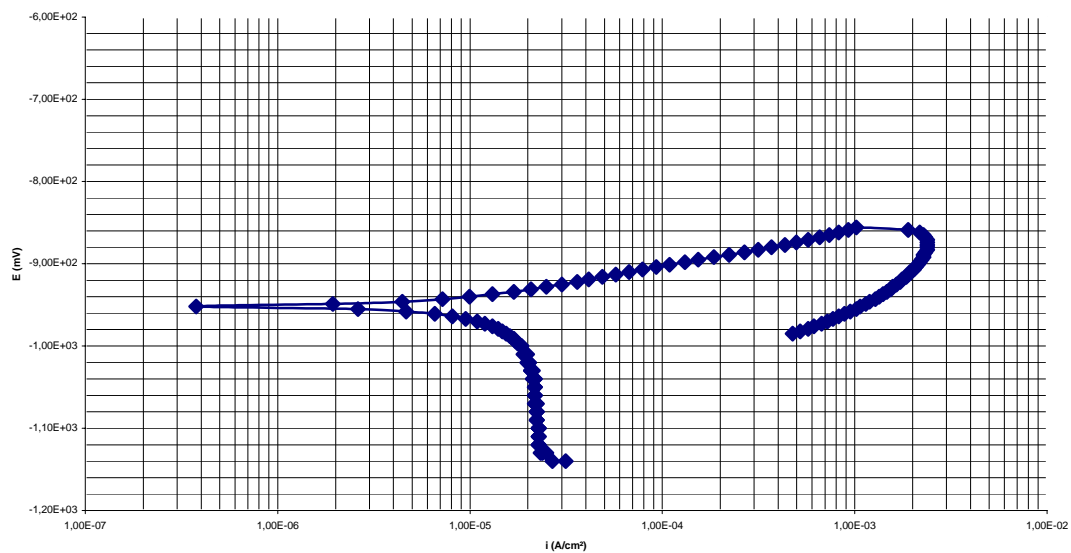
Como se puede apreciar en la ilustración, el comportamiento del material frente a la corrosión es activo en todo el rango elegido del ensayo.



IL. 4.159 Curva de polarización de la probeta 11

Probeta 12

El potencial de corrosión para esta probeta es de -952mV y los valores de densidad de corriente son $7,0\text{E-}03\text{ A/cm}^2$ (como se aprecia en la ilustración 4.160), lo cual nos asegura que nos encontramos nuevamente ante un material de comportamiento perfectamente activo frente a la corrosión.



IL. 4.160. Curva de polarización de la probeta 12

Dada la dificultad para extraer los resultados comparativos de las curvas de polarización se construye la tabla 4.VI.

Tabla 4.VI. Resultados obtenidos del potencial de corrosión frente a densidad de corriente

PLANCHAS	POTENCIAL CORROSIÓN E (mV)	DENSIDAD DE CORRIENTE I (A/cm ²)
1	-980	1,8E-05
2	-952	1,8E-05
3	-884	1,3E-05
5	-903	1,2E-05
6	-851	1,0E-05
7	-906	5,0E-05
8	-967	1,2E-06
9	-899	6,0E-06
11	-981	7,0E-05
12	-952	7,0E-05

Podríamos decir a modo de resumen que todos los materiales se comportan mal frente a la corrosión y de todos ellos la P.3, P.5 y P.6 que son las que tienen las curvas de polarización más desplazadas hacia la derecha para unos valores de potencial similares.

Los valores de potencial de corrosión y densidad de corriente que se obtienen en este ensayo para todas las muestras son tan próximos que no se pueden relacionar con los ensayos mecánicos a que están sometidas, ni a su composición.

Es imposible determinar el comienzo de la zona de picadura ya que no se pueden determinar los cambios de pendiente a partir de la zona pasiva, pues esta no existe.

Los valores del potencial de corrosión se encuentran comprendidos entre -981 y -851mV. Los valores del potencial obtenido son similares, lo cual se explica dada la parecida composición de las muestras. Son valores muchos mas bajos que los de un acero inoxidable que suelen ser de alrededor de los -300mV y que además se pasivan.

Los valores de densidad de corriente se encuentran comprendidos entre 10^{-6} - 10^{-5} A/cm².

Por todo lo anterior podremos establecer que el comportamiento es similar frente a la corrosión, dada la similitud de valores encontrados.

4.5 Ensayos de limpieza

En este capítulo se incluyen distintas técnicas de limpieza aplicadas a los distintos tipos de materiales, los cuales se quieren limpiar. Podríamos dividir este apartado en tres grandes grupos de actuación:

- Limpieza química con ácidos y bases de los productos de oxidación que aparecen en las planchas.
- Limpieza con disolventes orgánicos de las tintas envejecidas en el interior del grabado de las planchas.
- Limpieza de óxidos y tintas depositados de forma conjunta en la superficie de las planchas mediante la utilización de luz láser.

En cualquiera de las modalidades utilizadas, se emplearon equipos más o menos sofisticados como por ejemplo la cuba de ultrasonidos, como ayuda al desprendimiento de las partículas ablandadas y así facilitar el acceso del agente limpiador a nuevas partículas y así poder continuar el proceso hasta la total eliminación de los retos.

4.5.1. Limpieza alcalina de planchas

Para acometer este apartado se pensó en un ensayo que produjera óxidos de forma artificial, en gran cantidad y a gran velocidad. Este ensayo consiste en la aplicación de la cámara de niebla salina. De esta forma, se podría evaluar la capacidad de los agentes limpiadores elegidos. La evaluación será sencilla ya que conocemos el peso inicial del óxido generado y se pueden calcular las pérdidas de peso sucesivas, efectuadas en balanza de precisión, tras los sistemáticos ensayos de limpieza aplicados.

Los resultados evaluados aparecen en la tabla resumen 4.VII, donde se registran los pesos patrón (P), iniciales, de las probetas lisa y rayada, y los pesos a las 23, 48 y 53 horas de permanencia en el interior de la cámara. De la misma manera aparecen los pesos registrados de todas y cada una de las probetas, después de haber sufrido hasta tres ciclos de limpieza consecutivos con una solución de Cloruro amónico al 10% en agua destilada a 70°C, 5 minutos en la cuba de ultrasonidos. Aclarado con agua desmineralizada, secado con alcohol y acetona y aire caliente.

Tabla 4.VII. Representación de los pesos antes y después de cada uno de los procesos de limpieza con la solución de Cloruro amónico al 10%

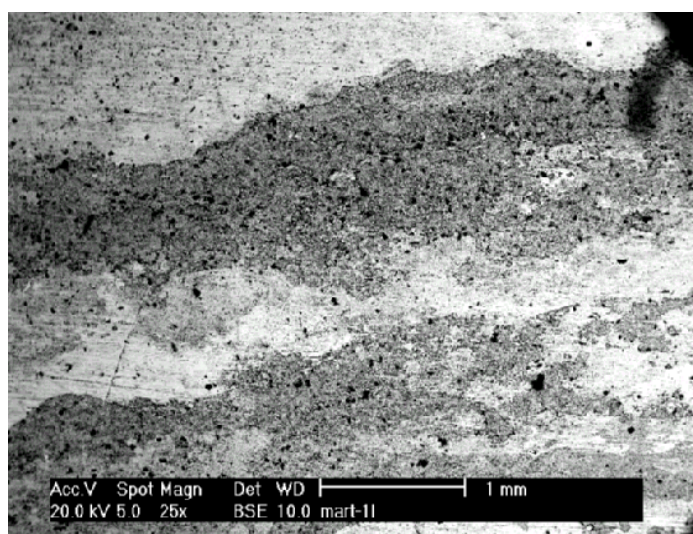
	Probeta 1			Probeta 2			Probeta 3			Probeta 4			Probeta 5			Probeta 6		
	P	L	R	P	L	R	P	L	R	P	L	R	P	L	R	P	L	R
Peso inicial	3.8154	4.208	3.8378	6.6764	4,4032	3,7887	5.8225	3,5931	4,0547	5.6234	3.2010	3.5070	3.4883	4,2863	3,7704	5,2816	4.0462	3.7858
Peso 23 horas		4,2101	3,8467		4,4136	3,8007		3,6009	4,0647		3,2092	3,5193		4,2973	3,7795		4,0533	3,8007
Peso 48 horas		4,2090	3,8498		4,4132	3,8014		3,6001	4,0658		3,2057	3,5162		4,2951	3,7764		4,0525	3,7926
Peso 53 horas		4,2114	3,8519		4,4130	3,8002		3,6021	4,0668		3,2068	3,5152		4,2952	3,7782		4,0536	3,7962
Peso después 1ª limpieza	3.8138	4,1637	3,7895	6.6705	4,3700	3,7526	5.8186	3,5577	4,0093	5.6193	3,1596	3,4671	3.4841	4,2488	3,7308	5.2804	3,7475	4,0133
Peso después 2ª limpieza	3.8134	4,1626	3,7868	6.6686	4,3630	3,7460	5.8151	3,5557	4,0069	5.6178	3,1570	3,4659	3.4815	4,2462	4,7273	5,2797	4,0112	3,7458
Peso después 3ª limpieza	3.8130	4.1606	3.7853	6.6664	4.3625	3.7449	5.8087	3.5556	4.0063	5.6177	3.1577	3.4648	3.4802	4,2449	3.7275	5,2794	4,0103	3,7451

Tabla 4.VII. Representación de los pesos antes y después de cada uno de los procesos de limpieza

	Probeta 7			Probeta 8			Probeta 9			Probeta 11			Probeta 12		
	P	L	R	P	L	R	P	L	R	P	L	R	P	L	R
Peso inicial	3,4345	4.4689	4.4661	3,0151	4.1793	4.2458	1,6307	1,8957	1,9413	5,7272	4,7142	4,4676	6,1102	5,0239	5,1494
Peso 23 horas		4,4780	4,4787		4,1847	4,2540		1,19021	1,9490		4,72,13	4,4759		5,0323	5,1615
Peso 48 horas		4,4777	4,4838		4,1890	4,2583		1,9011	1,9516		4,7232	4,4821		5,0363	5,1625
Peso 53 horas		4,4788	4,4783		4,1875	4,2561		1,9000	1,9491		4,7272	4,4807		5,0321	5,1641
Peso después 1ª limpieza	3,4325	4,4383	4,4288	3,0122	4,1463	4,2107	1,6287	1,8570	1,9007	5,7095	4,6741	4,4262	6,1020	4,9768	5,1085
Peso después 2ª limpieza	3,4320	4,4376	4,4275	3,0115	4,1435	4,2082	1,6274	1,8556	1,8988	5,7079	4,6718	4,4239	6,0915	4,9706	5,1036
Peso después 3ª limpieza	3.4303	4,4372	4,4273	3,0105	4,1436	4,2080	1,6268	1,8546	1,8982	5,7070	4,6720	4,4238	6,0890	4,9706	5,1030

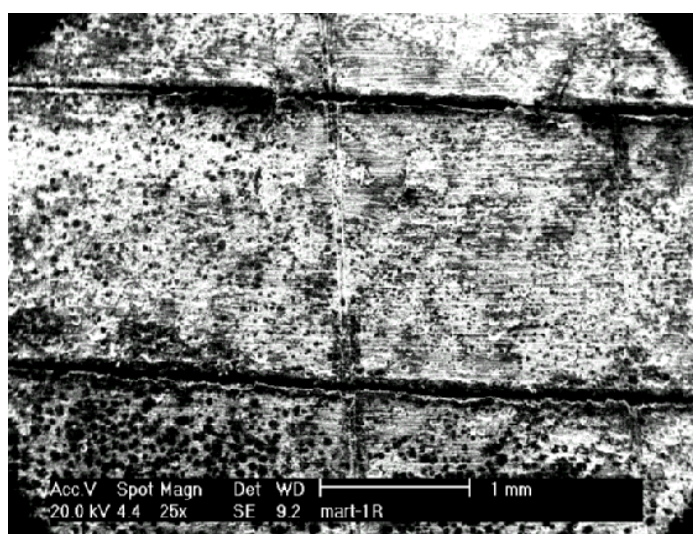
Se probaron distintas disoluciones alcalinas para la eliminación de la capa de óxido producida. De todas la que mejores resultados produjo fue la preparada con cloruro amónico diluido al 10% en agua destilada. Esta disolución fue introducida en el baño de ultrasonidos, elevándose la temperatura hasta los 70°C. El tiempo de permanencia de las probetas en el baño en estas condiciones fue de 5 minutos. Para terminar el ciclo de limpieza, las probetas se lavaron en agua y alcohol, secándolas a continuación en corriente de aire caliente.

La probeta correspondiente a la plancha 1 con superficie lisa (IL. 4.161), después del tratamiento en la cámara, adquirió una importante capa de óxido, de color oscuro.



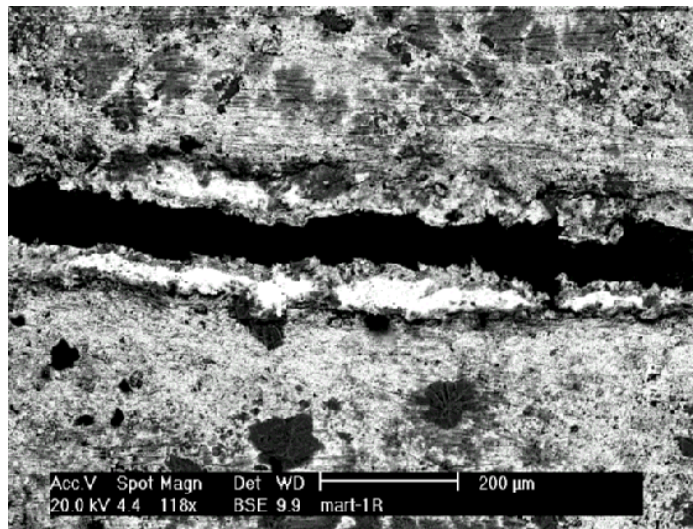
IL. 4.161. Micrografía de superficie obtenida por MEB de la plancha 1 a X 25.

La misma plancha 1, pero con superficie grabada, también aumentó de peso por formación de óxidos (tras el tratamiento en la cámara), pero en este caso no ocupan grandes áreas sino que se reparten en forma de pequeñas picaduras de color oscuro dispersas por la matriz, como se aprecia en la ilustración 4.162.



IL.4.162 Macrografía obtenida por MEB de superficie grabada de la P.1 a X 25.

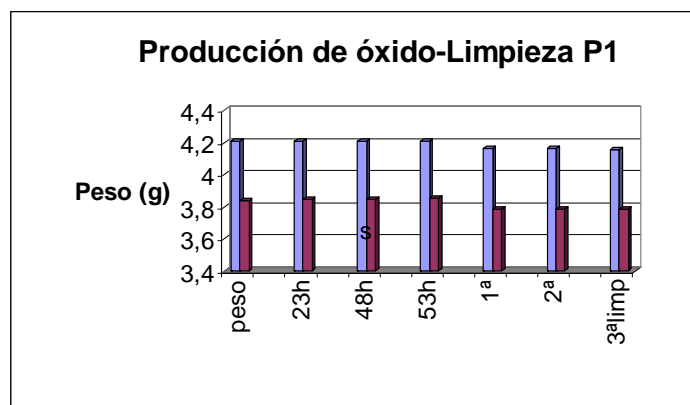
Un detalle de la macrografía anterior aparece en la ilustración 4.163. En ella se aprecian de forma clara las manchas oscuras y picaduras de óxido, dispersas en toda la matriz de forma mas o menos regular y los depósitos de óxido de zinc de color claro en el interior de las líneas del grabado.



IL. 4.163 Macrografía obtenida por MEB de superficie grabada de la P. 1 a X 118.

Los resultados de la limpieza efectuada sobre estos óxidos para la probeta 1 se muestran en la gráfica perteneciente a la ilustración 4.164. En ella se observa que el aumento de peso inicial de la capa de óxido es mayor para las probetas de superficie rayada (bloques oscuros) que para la lisa (bloques azules). También se pone de manifiesto una mayor pérdida de peso en la limpieza de la superficie rayada que en la lisa.

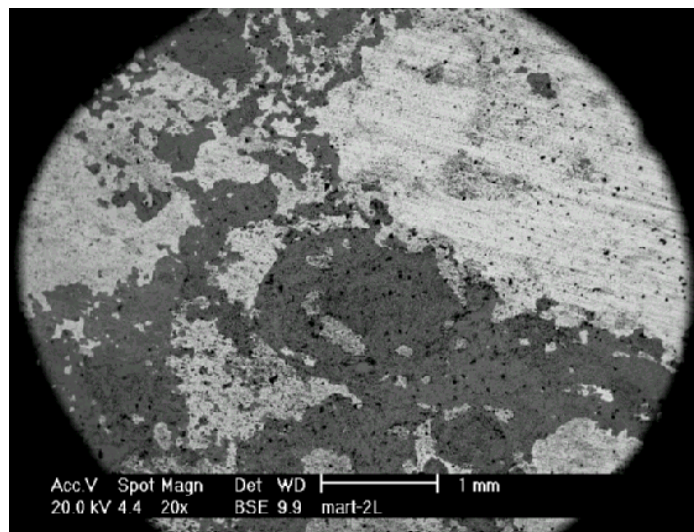
La diferencia de peso antes y después de la limpieza comprende la pérdida casi total del óxido producido más una pequeña parte del material base. Como se deduce de la gráfica, existe un aumento de peso del material hasta las 53 horas de permanencia en la cámara y que se corresponde con la formación de óxidos e hidróxidos.



IL. 4.164 Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 1

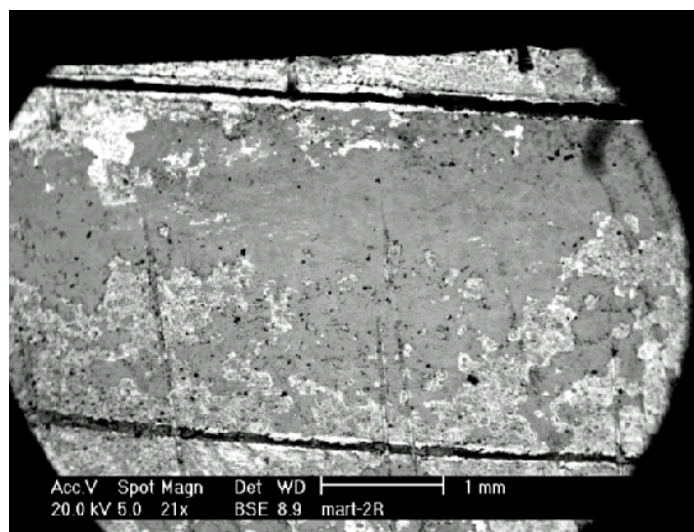
Seguidamente se sometió la plancha a tres procesos de limpieza consecutivos, provocando unas pérdidas de peso que de forma general se estabilizan a partir de la segunda limpieza. Lo que quiere decir que procesos de limpieza sucesivos son innecesarios a partir del primero y que el material base queda estabilizado después de la primera limpieza.

El aspecto de la probeta 2 con superficie lisa después de ser sometida a la cámara de niebla salina es el que muestran la macrografía 4.165. En ella aparecen importantes capas de óxido y picaduras por toda la superficie de la muestra.



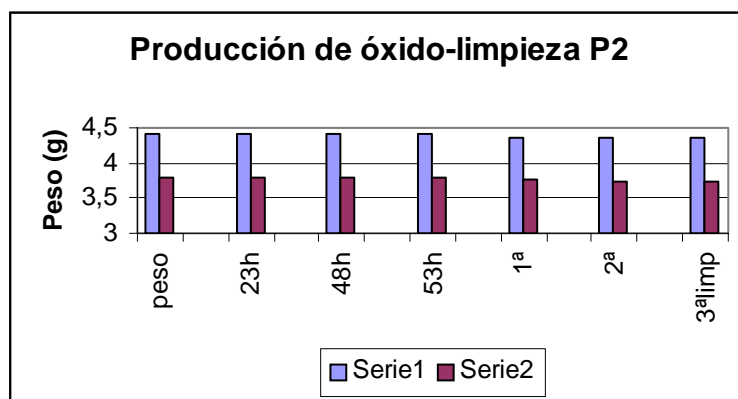
IL. 4.165. Macrografía obtenida por MEB de la superficie lisa de la P. 2 a X 20

La probeta 2 con superficie rayada, muestra un aspecto más oxidado. Se inicia la formación de los óxidos por las zonas grabadas (más deformadas mecánicamente) y estos crecen hacia las zonas internas del grabado.



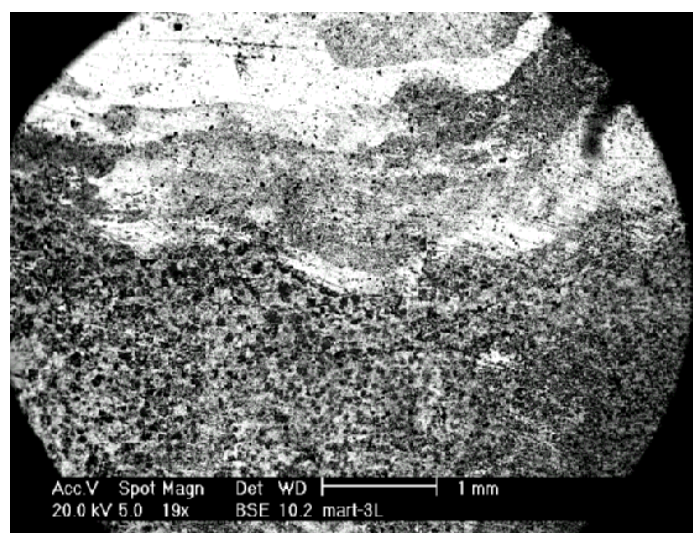
IL. 4.166 Detalle de superficie grabada de la P. 2, obtenida por MEB a X 21

Para la probeta 2 los resultados de producción de peso de óxido y sucesivas limpiezas se resumen en la ilustración 4.167. La serie 1 corresponde a probetas con superficie lisa y la serie 2 a superficies rayadas. Como en el caso anterior el aumento de peso de óxido como la pérdida de peso en el proceso de limpieza son más importantes en el caso de la superficie rayada.



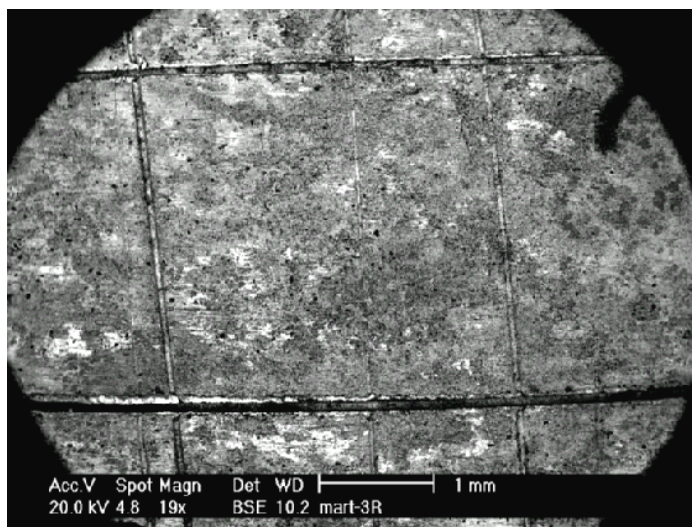
IL. 4.167 Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 2

La muestra 3 al estar sometida a la cámara de niebla salina presenta un estado final de oxidación, aparentemente mayor que la anterior. Su estado para superficie lisa aparece en la macrografía 4.168 donde aparecen zonas oscuras de óxidos y grandes zonas afectadas por picadura.



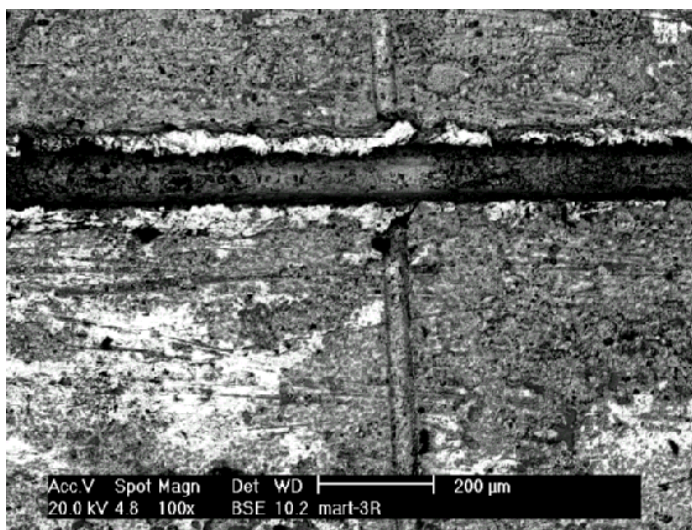
IL. 4.168. Macrografía de superficie de la P. 3 obtenida por MEB a X 19.

La ilustración 4.169 corresponde a una superficie grabada, después de 53 horas de permanencia en cámara de niebla salina. Como se puede apreciar el estado de corrosión es generalizado en toda la superficie de la muestra apareciendo una mayor concentración de zonas oxidadas en las proximidades de las zonas grabadas.



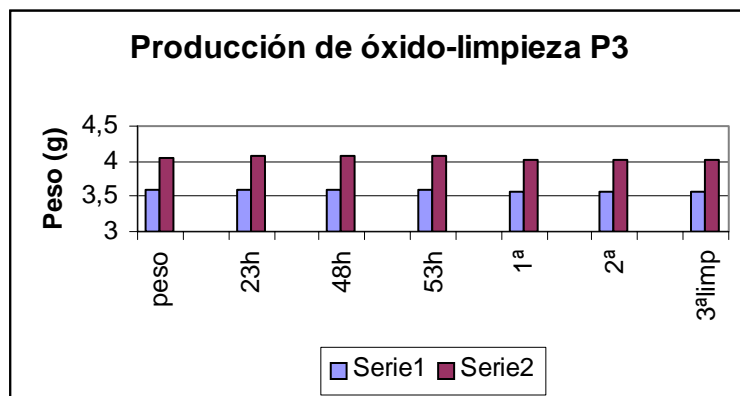
IL. 4.169. Macrografía de superficie grabada de la P. 3 obtenida por MEB a X 19.

La ilustración 4.170 corresponde a un detalle de la anterior, donde se aprecia perfectamente la deposición de óxidos e hidróxidos en el interior de la línea de grabado, los cuales habrá que eliminar junto con los de la superficie en el proceso de limpieza. Como se puede apreciar en todas las zonas grabadas, estas, son generadoras primarias de óxidos.



IL. 4.170. Detalle de línea grabada en superficie de la P. 3 obtenida por MEB a X 100.

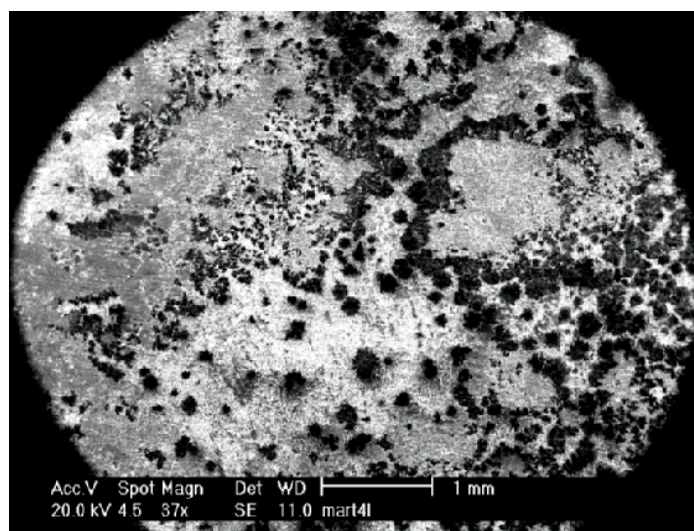
Para la muestra 3 los resultados de generación de peso de óxido y posterior ciclo de limpieza son los que aparecen en la ilustración 4.171.



IL. 4.171. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 3

A diferencia con las muestras anteriores, tanto la ganancia de peso de óxido formado como la pérdida de peso del mismo en la limpieza son inapreciables para la superficie lisa (serie1). No ocurre esto en la superficie grabada (serie 2) donde la pérdida de peso permanece constante en el segundo lavado.

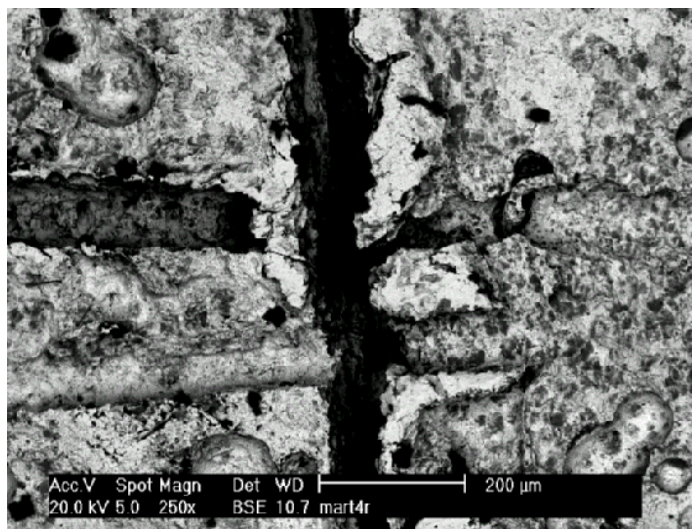
Para la muestra 4 los resultados que aparecen por la permanencia de la muestra en la cámara son distintos:



IL. 4.172. Macrografía de superficie lisa de la P. 4 obtenida por MEB a X 37.

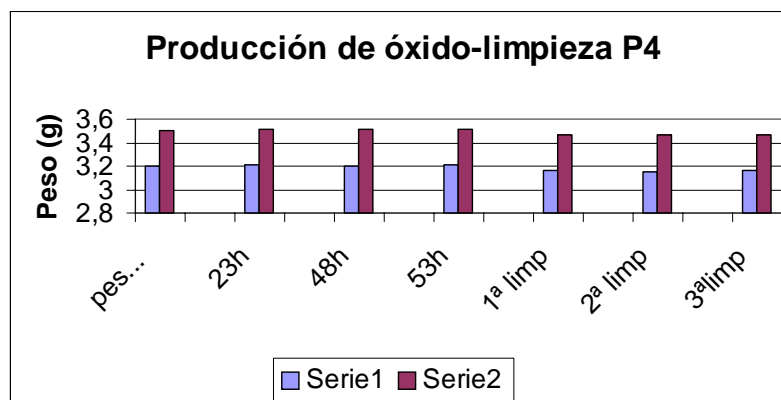
Para la superficie lisa se aprecian zonas locales donde existe corrosión por picadura de forma generalizada a diferencia de las muestras anteriores. Esto se aprecia en la ilustración 4.172.

Para la superficie grabada el proceso de corrosión comienza en la propia línea de grabado y se va extendiendo hacia la matriz, como se aprecia en la ilustración 4.173.



IL. 4.173. Detalle de superficie grabada de la P. 4 obtenida por MEB a X 250.

Los pesos estimados ganados en el proceso de creación de óxidos y perdidos en el proceso de limpieza son los que aparecen en la ilustración 4.174, donde la serie 1 corresponde a probetas con superficie lisa y la serie 2 a superficies grabadas.

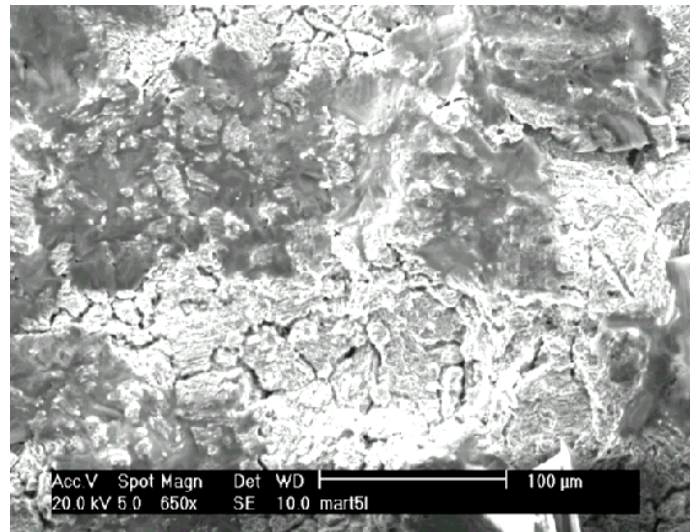


IL. 4.174 Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 4

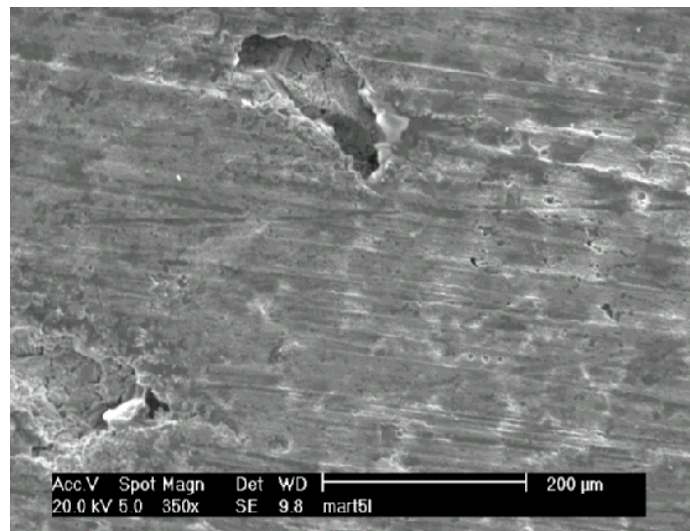
En este caso las ganancias de peso de óxido son irrelevantes, pero las pérdidas de peso en el proceso de limpieza son severas en ambos casos, lo que sugiere que los productos de corrosión formados son poco resistentes a la solución de limpieza.

La probeta 5 presenta importantes problemas de corrosión como se aprecia en las ilustraciones 4.175 y 4.176 que corresponden a superficie lisa y grabada respectivamente. En la primera se aprecia la corrosión generalizada de toda la

superficie lisa de la muestra y la segunda que corresponde a superficie grabada, aparece una picadura de corrosión perfectamente determinada, además de pequeñas cantidades de óxido de zinc dispersas por toda la matriz.



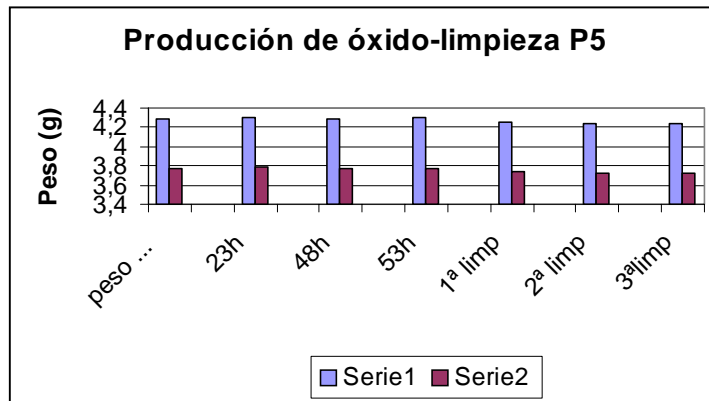
IL. 4.175. Micrografía de superficie lisa de la P. 5 obtenida por MEB a X 650.



IL. 4.176 Micrografía de superficie grabada de la P. 5 obtenida por MEB a X 350.

Los valores de producción de óxido y pérdida del mismo por el mecanismo de limpieza de la probeta 5 son los que aparecen en la ilustración 4.177.

La serie 1 corresponde a superficie lisa y la serie 2 a probetas de superficie grabada. En esta muestra la pérdida de peso es similar, tanto en muestras de superficie lisa como grabada, esta perdida es considerable.



IL. 4.177. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P.5

muestra 6 presenta una superficie tanto lisa como grabada totalmente atacadas por el óxido. Era fácil de prever dado el comportamiento mantenido en el ensayo de desgaste (material muy deformado y poco dúctil).

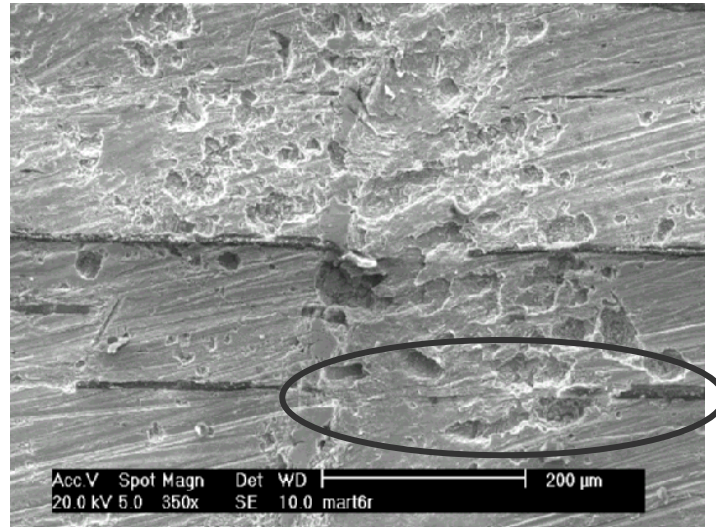
En la ilustración 4.178 se presenta un estado de corrosión importante, donde aparece la superficie de la matriz lisa totalmente recubierta de manchas oscuras que representan óxidos de distinta naturaleza y picaduras que provienen de procesos de corrosión localizados. Los óxidos detectados por difracción de rayos-X son mixtos de zinc y sodio.



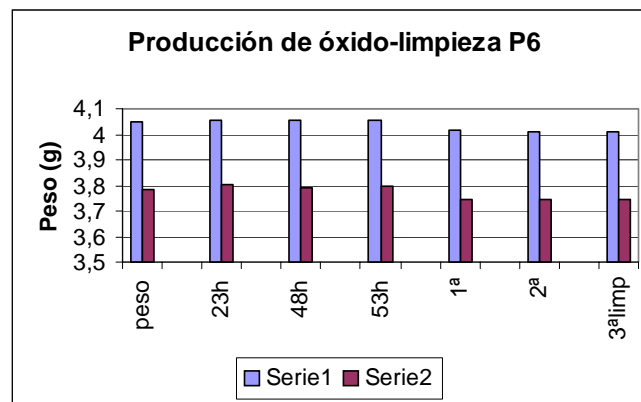
IL. 4.178. Detalle de superficie lisa de la P. 6 obtenida por MEB a X 650

La ilustración 4.179 que corresponde a un detalle de superficie grabada muestra un estado de corrosión más avanzado, en el que la práctica totalidad de la superficie se encuentra llena de picaduras que en algún caso han hecho desaparecer la línea de grabado preexistente (ver elipse negra).

La muestra 6, como en las anteriores, las ganancias de peso de óxido son leves, pero en cambio el ataque que se produce en el proceso de limpieza es considerable y de forma especial en las muestras de superficie grabada (ver ilustración 4.180). La serie 1 corresponde a superficie lisa y la serie 2 a superficie grabada.



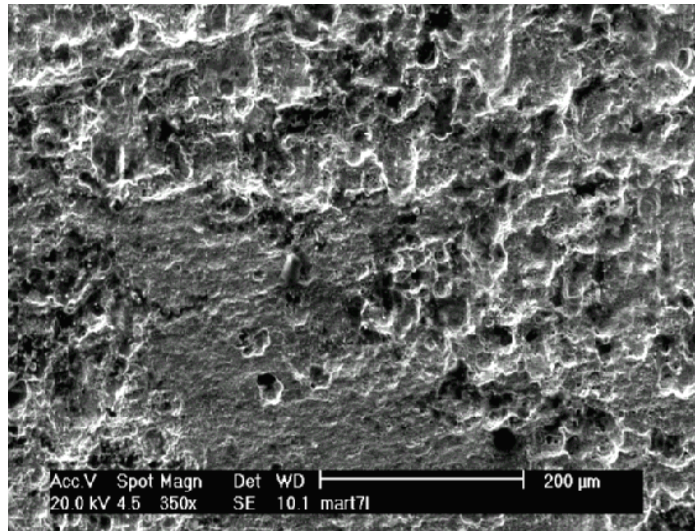
IL. 4.179. Detalle de superficie grabada de la P. 6 obtenida por MEB a X 350.



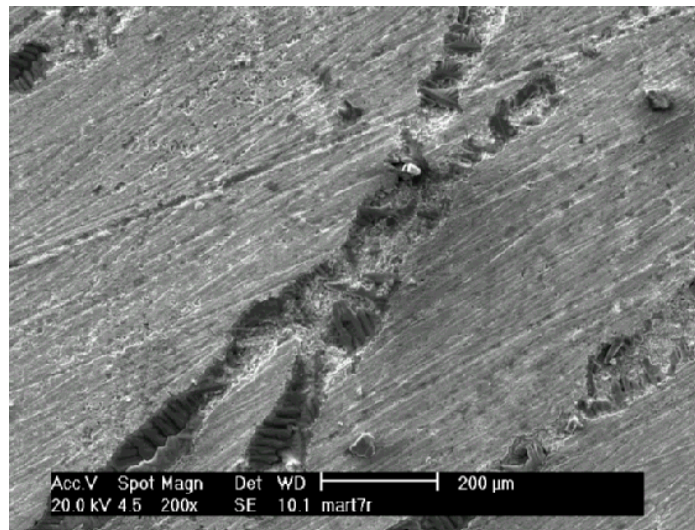
IL. 4.180. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 6

La probeta 7 presenta un grado de ataque importante como se aprecia en la ilustración 4.181. En la ilustración 4.181 correspondiente a una superficie lisa se aprecia un ataque superficial total que invalidaría la reproducción con una plancha con un material en este estado.

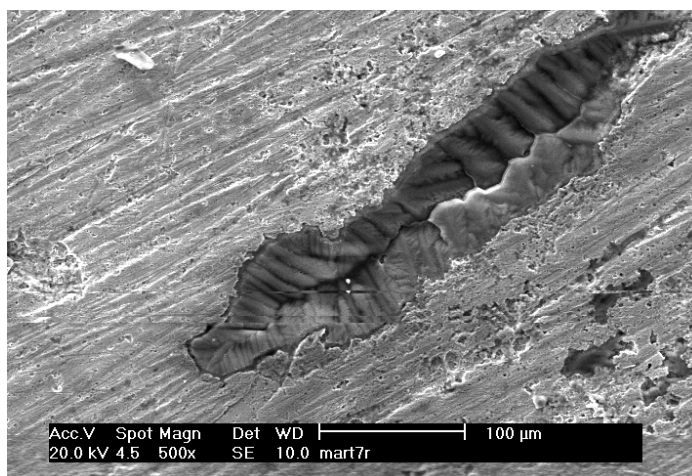
Como se podía esperar, peor situación presentan las probetas con superficie grabada ya que como se aprecia en la ilustración 4.182, las líneas grabadas se encuentran completamente llenas o a medio llenar de productos y subproductos generados en el proceso de oxidación, los cuales si no desaparecen en el proceso de limpieza no garantizarán la fiabilidad del proceso de estampación. Esto se aprecia con mayor claridad en la ilustración 4.183 que corresponde a un detalle de la anterior. Además esta ilustración aporta el mecanismo de generación de picaduras en los extremos de la línea grabada.



IL. 4.181 Micrografia de superficie lisa de la P. 7 obtenida por MEB a X 350.

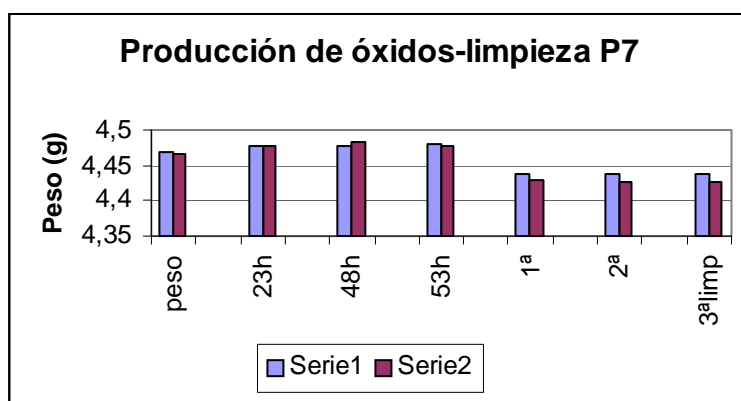


IL.4.182. Micrografia de superficie grabada de la P. 7 obtenida por MEB a X 200.



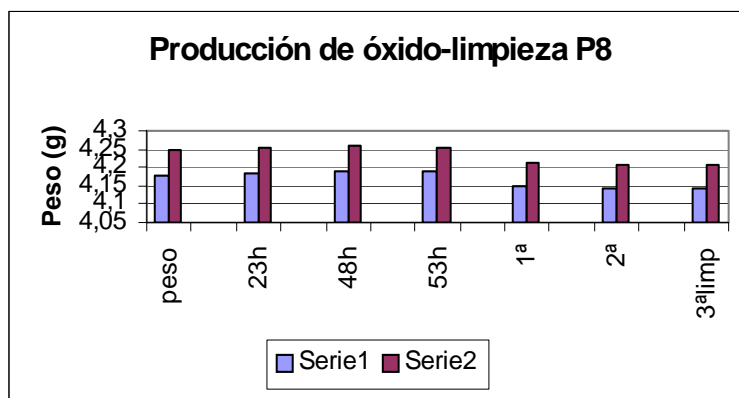
IL. 4.183 Detalle de la superficie grabada de la P. 7 obtenida por MEB a X 500.

En la muestra 7 (ilustración 4.184), se detecta una ganancia importante de peso tanto en superficie de muestra lisa (serie 1) y una pérdida de peso importante en el proceso de limpieza en la muestra grabada (serie 2). Ello se debe a que los procesos de corrosión son más importantes que en las muestras anteriores.



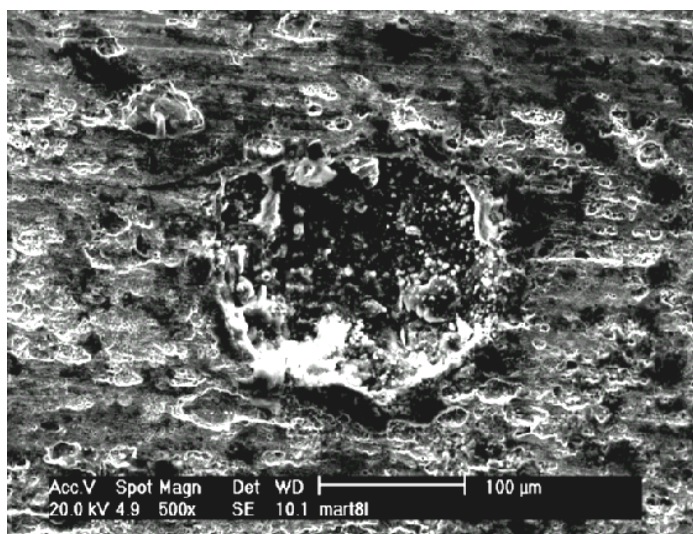
IL. 4.184. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 7

En la muestra 8 como se aprecia en la ilustración 4.185, la ganancia de peso en el proceso de oxidación es importante. La pérdida de peso en la limpieza en la muestra de superficie grabada es insignificante. En superficie lisa esta pérdida esta comprendida entre los parámetros normales. Lo cual quiere decir que los óxidos formados no son resistentes a la solución de limpieza. La serie 1 corresponde a superficie lisa y la serie 2 a superficie grabada.

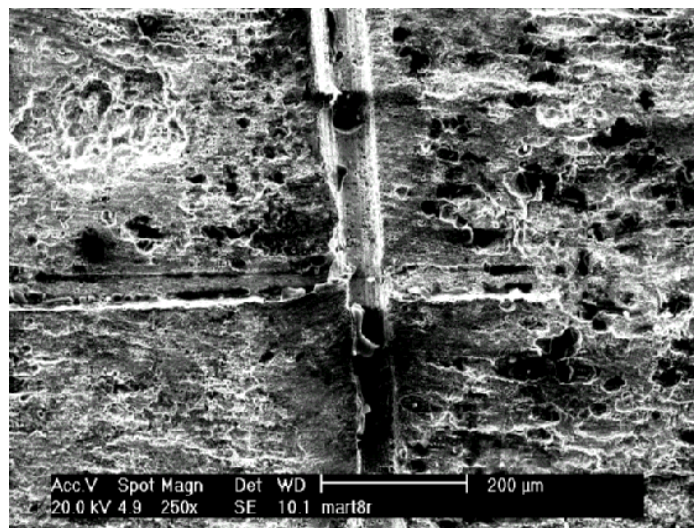


IL. 4.185. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 8

La ilustración 4.186 muestra los importantes deterioros que sufre la muestra 8 de superficie lisa después de 53 horas de permanencia en la cámara de niebla. En superficie grabada los resultados no son mucho mejores como presenta la ilustración 4.187 donde aparece corrosión por picadura a lo largo de toda la superficie de la muestra y lo que es más grave las picaduras de mayor tamaño son las que aparecen en el interior de las líneas de grabado, lo cual corrobora que el inicio del mecanismo de corrosión por picadura se inicia en las zonas mas deformadas como son las grabadas.



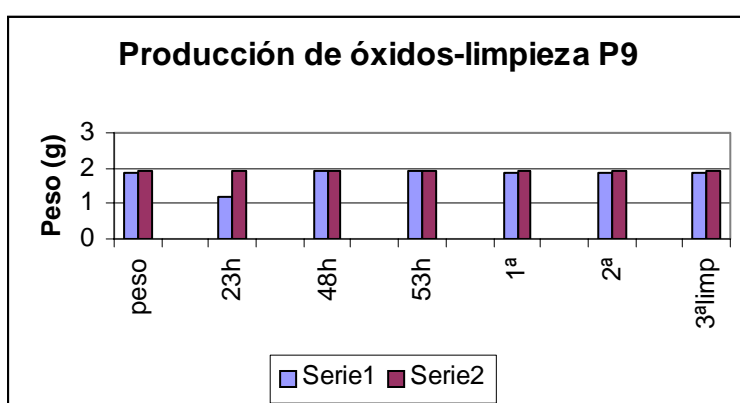
IL. 4.186. Micrografía de superficie lisa de la P. 8 obtenida por MEB a X 500.



IL. 4.187. Micrografía de superficie grabada de la P. 8 obtenida por MEB a X 250.

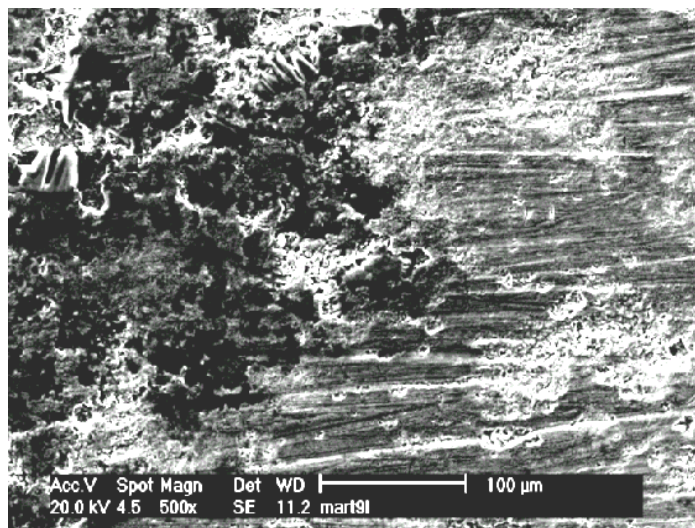
En la muestra 9 las variaciones de peso tanto en la ganancia por oxidación, como en la pérdida producida en la limpieza no siguen un patrón definido, por lo que los resultados del ensayo no aportan información utilizable. Por ejemplo después de 23 horas sometida la muestra en la cámara climática, la muestra sufrió una pérdida de peso en lugar de ganancia. Lo anteriormente citado se desprende del estudio de la ilustración 4.188.

A la vista de los resultados anteriores se volvió a repetir el ensayo, para lo cual hubo que preparar la probeta bajo las mismas condiciones de desbaste, pulido, etc. Una vez realizado el ensayo se comprobó que los resultados obtenidos fueron similares a los de la primera experiencia.



IL. 4.188. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 9

La microestructura que presenta la superficie lisa se aprecia en la ilustración 4.189. En ella aparecen picaduras dispersas de pequeño tamaño y subproductos de corrosión.

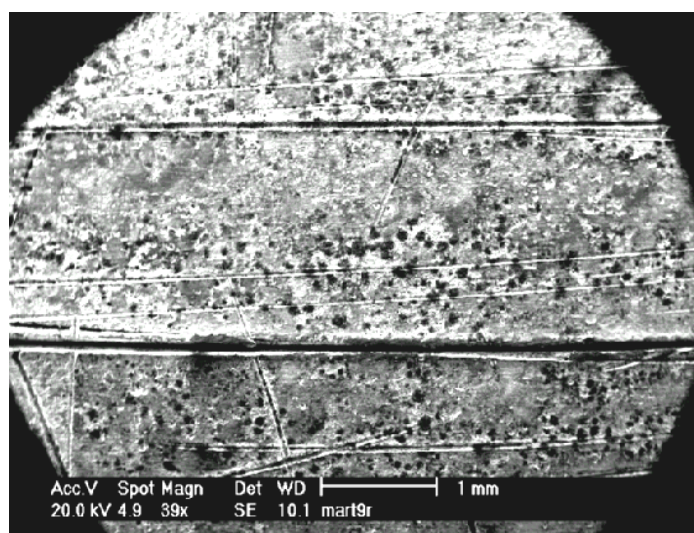


IL. 4.189. Micrografía de superficie lisa de la P. 9 obtenida por MEB a X 500.

En superficie grabada (como se aprecia en la ilustración 4.190), los daños están extendidos a toda la superficie de la matriz en forma de picaduras de pequeño tamaño.

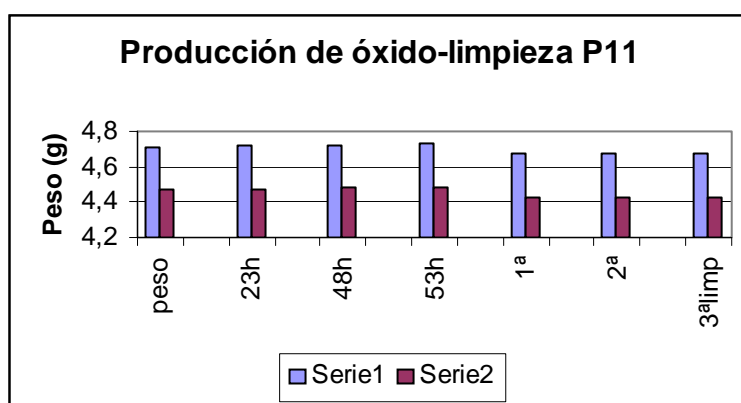
Se aprecia a nivel general de ensayo, que cuando el proceso de corrosión es mediante formación de picaduras, si estas se distribuyen de forma general por la matriz, no aparecen las manchas típicas que corresponden a óxidos mixtos y que ocupan casi toda la matriz. Tampoco aparece el óxido de zinc, de color blanco y que además de aparecer disperso por toda la matriz se anclaba principalmente en los bordes de las líneas grabadas.

El proceso de limpieza de las planchas en estas condiciones no es muy complicado y produce buenos resultados.



IL: 4.190. Microestructura de superficie grabada de la P. 9 obtenida por MEB a X 39.

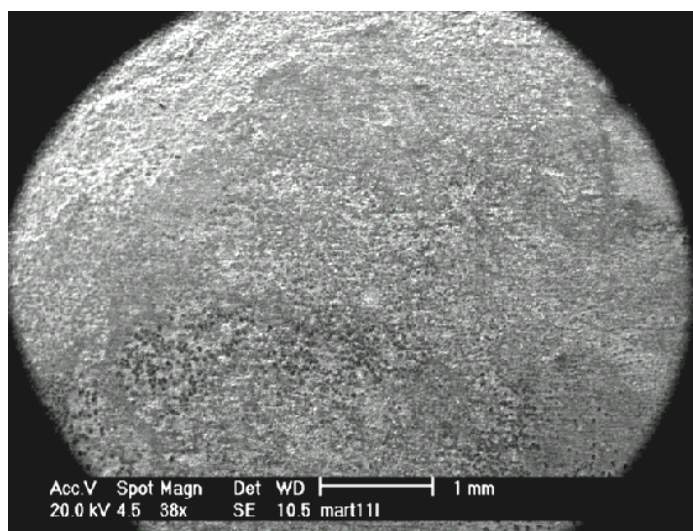
La muestra 11, a la vista de los ensayos de desgaste nos hace predecir un mal comportamiento en la cámara de niebla salina. De hecho, la gráfica de producción de peso-limpieza de la ilustración 4.191a, nos da información de importantes pérdidas de peso tanto en superficie lisa (serie1) como en superficie grabada (serie2), debido posiblemente a la severidad del proceso de laminación en este material. Por otro lado no se aprecian pérdidas importantes de peso en la segunda y tercera limpiezas dada la casi total eliminación de los óxidos depositados en la superficie en la primera limpieza.



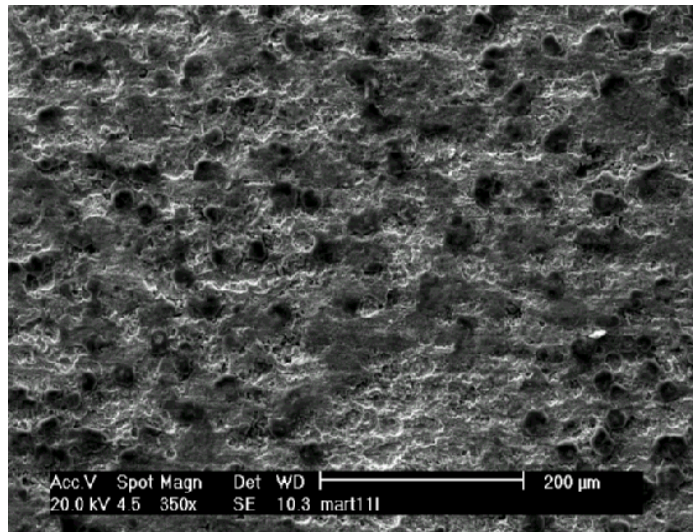
IL. 4.191 a. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 11

Los resultados de la creación de la capa de óxido en superficie lisa aparecen en la ilustración 4.191 b, aparecen importantes pérdidas de material por corrosión por picadura en toda la superficie de la muestra.

En superficie grabada los resultados son aún peores como se aprecia en la ilustración 4.192, ya que aparece toda la superficie llena de pequeñas picaduras que modifican la superficie del metal.



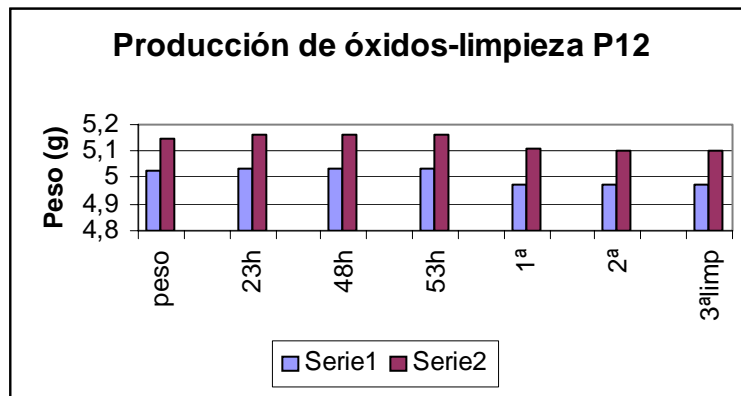
IL. 4.191 b. Macrografía de superficie lisa de la P. 11 obtenida por MEB a X 38.



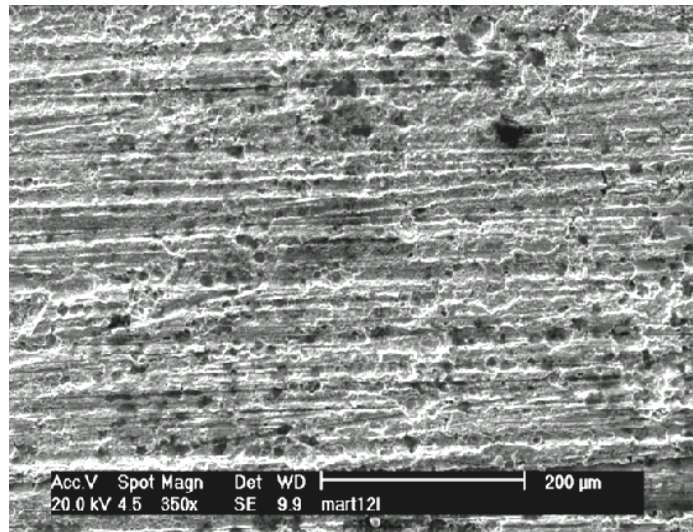
IL. 4.192. Micrografía de superficie grabada de la P. 11 obtenida por MEB a X 350.

La muestra 12 presenta un crecimiento normal de peso de la capa de óxido y una estabilización del peso de la capa después de la primera limpieza, lo cual informa del adecuado proceso de limpieza efectuado, tanto en superficie lisa (serie1) como en superficie grabada (serie2). Esta información se desprende del estudio de la ilustración 4.193.

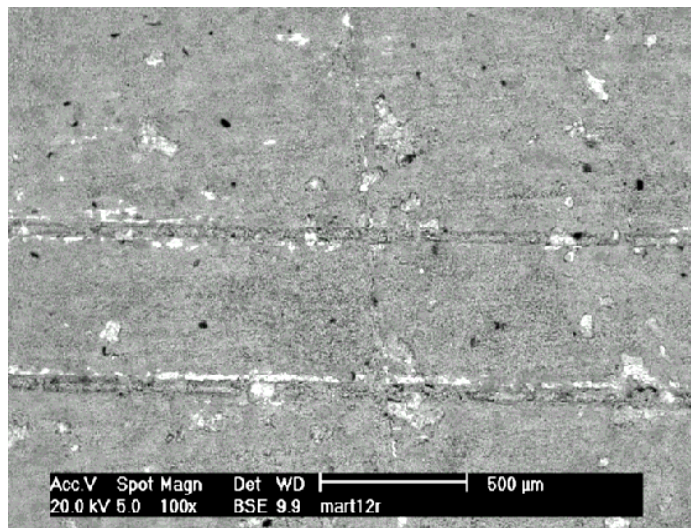
La microestructura de la superficie lisa de la muestra 12 aparece en la ilustración 4.194. En ella se aprecia una estructura llena de pequeñas picaduras de corrosión a lo largo de toda la matriz del metal. No se aprecian después de la limpieza óxido alguno, tanto de zinc como mixto.



IL. 4.193. Representación ganancia-pérdida de peso de óxidos e hidróxidos en la P. 12



IL- 4.194. Micrografía de superficie de superficie lisa e la P. 12 obtenida por MEB a X 350.



IL.4.195. Micrografía de superficie grabada de la P. 12 obtenida por MEB a X 100.

En superficie grabada, como se aprecia en la ilustración 4.195, se comprueba que el tamaño de las picaduras de corrosión producidas es del mismo orden de magnitud que la línea de grabado.

Como resumen de todos los ensayos podemos decir que la producción de óxido está relacionada de forma importante con los procesos de laminación y grabado a que se sometió la plancha y en menor medida al contenido de impurezas de la misma.

También queda patente el mayor contenido de óxido que se produce en las superficies grabadas dada la mayor deformación mecánica a que se somete la superficie de la plancha.

Los ataques importantes que se producen en algunos procesos de limpieza se corresponden con muestras activadas superficialmente (laminados enérgicos, etc.)

Por los valores de pérdida de peso se deduce que con un solo proceso de limpieza en las condiciones empleadas es suficiente para eliminar los restos de óxidos. Ataques sucesivos pueden eliminar una cantidad en exceso de material, modificando la superficie de la plancha y por lo tanto pueden modificar la calidad de la estampación.

El ataque producido en la cámara de niebla salina por un periodo de hasta 53 horas, es infinitamente mas severo que el ataque que se produciría en una plancha de cinc durante muchos años en un ambiente próximo al mar. Dicho esto el peso de capa producido será mucho mayor que el que se produciría de forma natural y aún así, la solución diseñada para la limpieza del óxido se ha comportado a la perfección al haber eliminado en la práctica totalidad el óxido depositado. Es de esperar que la eliminación de óxidos depositados en medios naturales y de menor espesor será más sencilla.

4.5.2. Limpieza de tintas con disolventes orgánicos puros y utilización de ultrasonidos.

Los disolventes puros utilizados en los ensayos de limpieza son éter de petróleo, diclorometano y triclorometano aplicados puro por inmersión de las probetas.

Tabla 4.VIII. Resultados de la limpieza con disolventes puros

Muestra tinta nº	Éter de petróleo	Diclorometano	Triclorometano
2	no	sí	sí
10	no	no	no

Posteriormente se aplica sobre la muestra nº 2 y 7 el producto puro dicloruro de metano + metanol + tensoactivo durante un tiempo de 20 min. y bajo la acción de ultrasonidos durante 5 min. Transcurrido este tiempo no se detecta cambio apreciable sobre la tinta, por tanto se prolonga el ensayo 24 horas sin la acción del ultrasonidos. Al cabo de ese tiempo se comprueba un reblandecimiento de las dos muestras de tinta. El mejor sistema para eliminar el disolvente sobrante es el aire comprimido.

Tabla 4.IX. Resultados de la limpieza con disolventes puros y ultrasonidos

Muestra de tinta nº	Dicloruro de metano + Metanol	Dicloruro de metano + Metanol + tensoactivo
7	No	Sí
2	No	Sí



II. 4.196. Imagen de la plancha Lagarto con las pruebas de limpieza de tintas

4.5.3. Limpieza de planchas entintadas con disolventes comerciales puros y combinados

A continuación se someten tres muestras de tinta a las siguientes pruebas de limpieza con las dos series de disolventes denominados de clase A sobre la base de metanol más diclorometano y B en base cloruro de metileno más metanol a tiempos distintos. Obteniéndose los resultados que se muestran a continuación.

Tabla 4.X. Resultados de la limpieza con disolventes comerciales y mezcla de ellos.

Muestra de tinta n°	A / B 1 min.	A / B 10 min.	A / B 35 min.
9	No	No	Sí
7	No	No	Sí
8	No	No	Sí

Para este ensayo se utilizó la probeta llamada lagarto (Il. 4.196) de la que se entintaron tres zonas de aproximadamente 3 cm con dos tintas azules diferentes la n° 1 y la n° 7 y la tinta negra n° 8 (ver tabla 3. VI). Se procedió a realizar pruebas de disolución estas tintas envejecidas con dos disolventes denominados de clases A, B y una mezcla de ellos al 50% (C), ver ilustración 4.197. De ella se deduce que el que peor se comporta es el de clase A sobre la base de metanol más diclorometano ya que no elimina la tinta que se encuentra en las tallas profundas. El disolvente clase B (Il. 4.197 - 4.199) en base cloruro de metileno más metanol elimina totalmente la tinta incluso de las zonas más profundas. La mezcla de disolventes tiene un comportamiento intermedio, sin llegar a eliminar la tinta del todo por lo que no es recomendable su utilización.



Il. 4-197. Detalle de la limpieza de tintas utilizando disolventes clase A, B y mezcla de ambos C.

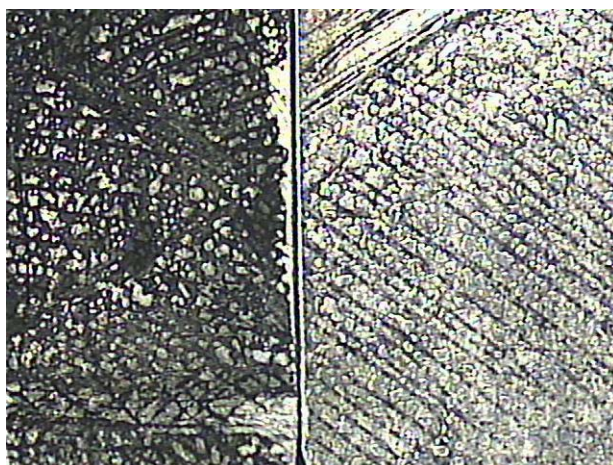
Basándose en esos resultados se hicieron pruebas con la plancha lagarto y la nº 8 que presentaban mucha tinta azul y negra respectivamente envejecida de forma natural, obteniéndose resultados satisfactorios.

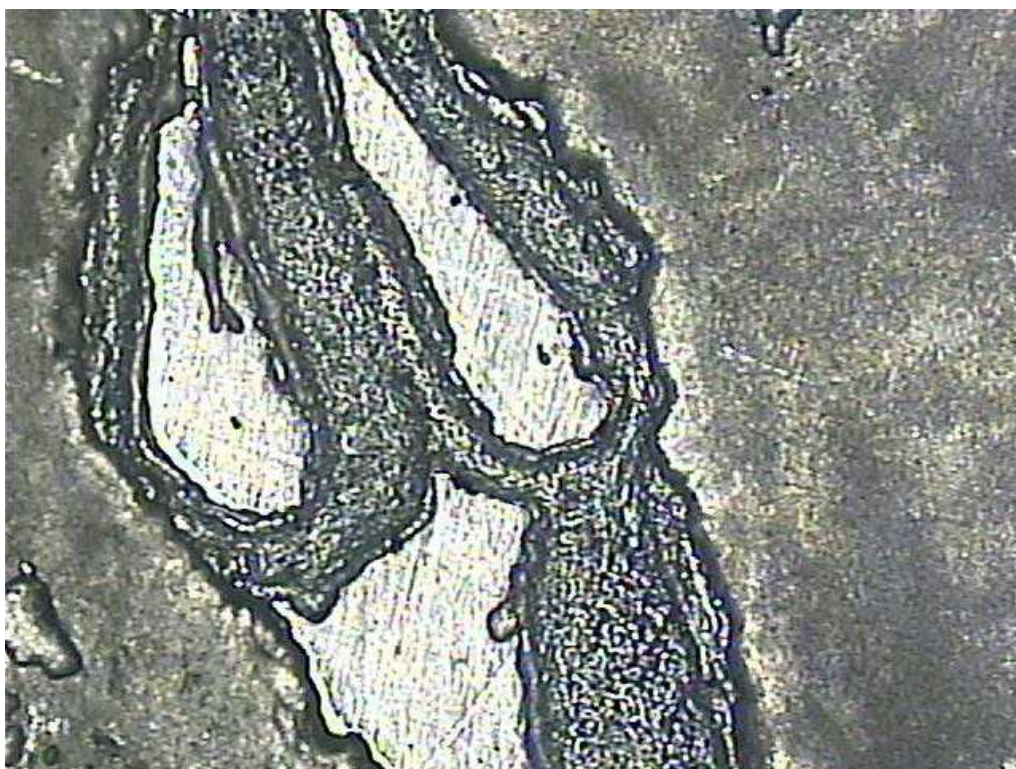


II. 198 a y b. Detalle de la plancha *lagarto* antes y después de la limpieza de tintas envejecidas con disolvente clase B



II. 198c. Detalle de la plancha 8 antes y después de la limpieza de tintas envejecidas con disolvente clase B





II. 4.199 a y b. Detalle de la limpieza de tintas envejecidas en la plancha Lagarto con disolvente clase B



4.5.4. Aplicación del láser

4.5.4.1. Efectos producidos por el láser de baja potencia

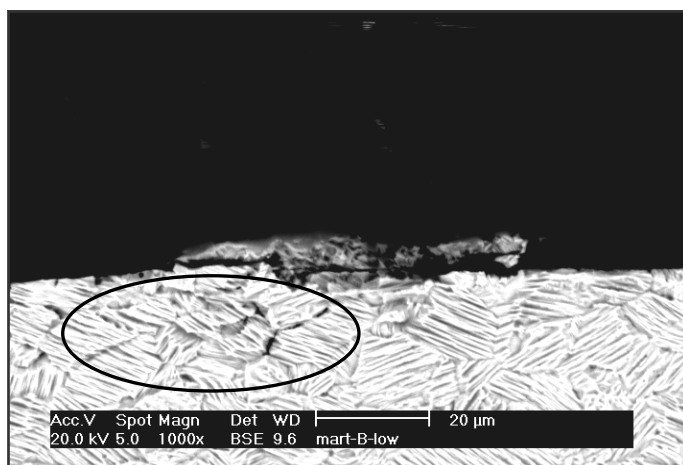
4.5.4.1.1. Estudio sobre las superficies de planchas grabadas y no entintadas.

Para poder comprobar el efecto que produce el láser sobre la superficie de una plancha, se aplicó siempre sobre una de las dos caras. De esta forma se está en disposición de poder comparar el efecto que produce sobre la superficie simplemente por comparación de la cara afectada con la que no lo está. La inspección visual *in situ* puede ser una referencia válida aunque insuficiente si no se complementa con otros métodos de observación como la MEB, que pueden dar una idea mucho más precisa de lo que ocurre en la superficie de la matriz y en su microestructura interna, cuando se estudian cortes transversales de la plancha tratada.

Las microestructuras que se presentan a continuación representan el efecto producido sobre la probeta nº4 al ser sometida a la acción de un láser comercial marca *Artlaser* y en las condiciones de trabajo que a continuación se detallan:

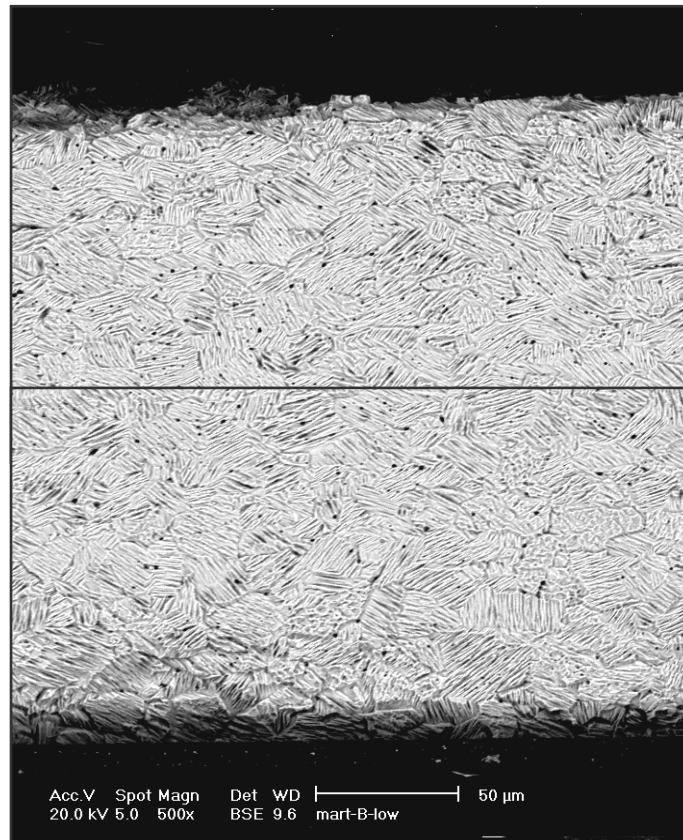
Intensidad	Duración del impulso	Frecuencia de repetición	Angulo de incidencia
350 mJ	10 ns	33Hz/s	60°

Las micrografías han sido obtenidas mediante MEB a 1000 aumentos. La forma más correcta de preparación de la muestra, ya que proporciona mayor cantidad de información, es el corte transversal de las probetas. Esto permite la observación de la superficie exterior, así como las zonas inmediatamente afectadas (ver ilustración 4.200). También facilita determinar la profundidad o alcance del efecto producido por el láser en el interior del material.



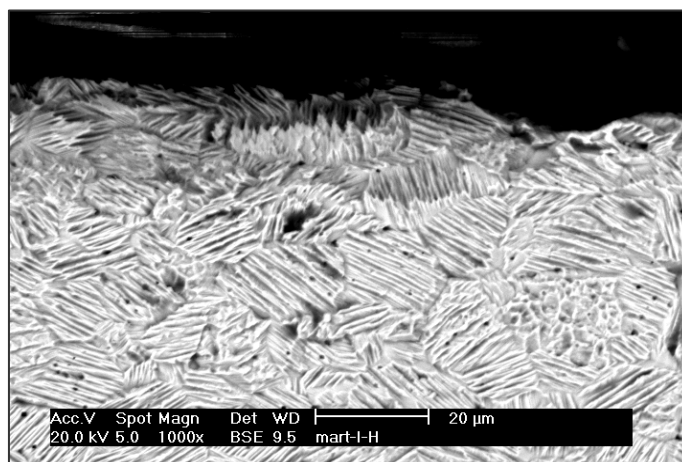
II. 4.200. Micrografía (X 1000) en la que se aprecia una superficie irregular de la cual se desprenden partículas de un tamaño comprendido entre 30-40 µm.

En el estudio micrográfico se aprecia en la parte superior la cara afectada por el efecto del láser y la cara inferior no afectada (Ilustración 4.201). En la cara afectada se produce un levantamiento por ablación de la superficie del material, apareciendo una elevada rugosidad superficial. El efecto térmico no se transmite al interior del material.



II. 4.201. Micrografía a X 1000 correspondiente a la muestra 4, que fue sometida a un tratamiento con láser marca *Artlaser*.

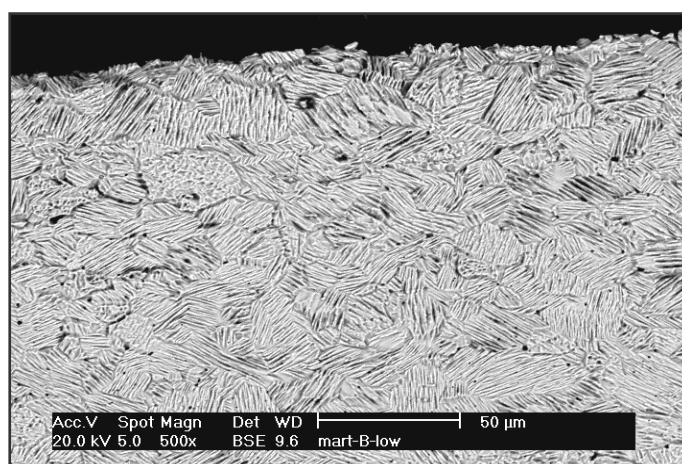
Para poder interpretar con mayor precisión el mecanismo de la ablación sobre la superficie y el efecto producido en el interior del material, se recurre a un mayor número de aumentos (1000x) como se aprecia en la ilustración 4.200 y 4.202. En ellas se observa una superficie irregular de la cual se desprenden partículas de un tamaño comprendido entre 30-40 μm . El mecanismo de desprendimiento transcurre a través del límite de grano de la zona inmediatamente próxima a la superficie expuesta a la acción del láser. Como se aprecia en las micrografías, no existe calentamiento de la zona próxima a la región de desprendimiento o afectada. Los granos conservan la misma orientación espacial y el mismo tamaño. Es perceptible un ensanchamiento de los límites de grano próximos a la zona de desprendimiento (elipse negra en la ilustración 4.200). Esto quiere decir que si la potencia o el número de pulsos del láser hubiera sido mayor, estos granos habrían sido también desprendidos. Un estudio de EDS aplicado sobre la superficie completa de la muestra revela la ausencia total de oxígeno sobre la misma, lo cual garantiza la no formación de óxidos durante el proceso de ablación, durante la aplicación del láser a la plancha de zinc.



II. 4.202. Micrografía a X 1000 de la superficie afectada por el láser de una probeta de la muestra 4, pulida transversalmente y atacada con ácido fluorhídrico al 50%.

La ilustración 4.202, corresponde a una micrografía de la superficie afectada por el láser pulida transversalmente y atacada con ácido fluorhídrico al 50%. Permite afirmar que el mecanismo de desprendimiento de partículas de la superficie de la plancha o ablación se produce a través del límite de grano. El efecto que produce el láser en estas condiciones no modifica la estructura de zonas más profundas de la plancha.

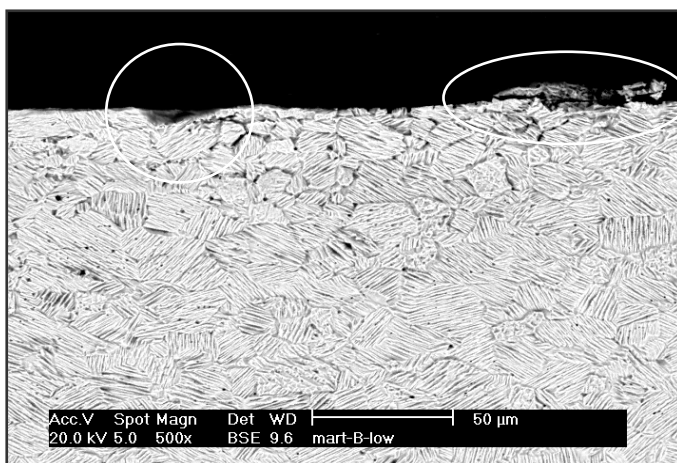
El estudio del perfil de la zona afectada es de vital importancia para poder determinar si el tratamiento aplicado sobre la plancha modifica ésta en mayor o menor grado. En caso de que la modificación sea importante, este método o las condiciones de trabajo aplicadas por el equipo no serán viables para la limpieza de las planchas, ya que si la superficie es modificada, ésta retendrá una cantidad de tinta distinta de la prevista por el autor, desvirtuando el aspecto final obtenido en la estampación. Esto se comprueba mediante micrografías en detalle de la superficie afectada como la ilustración 4.203.



II. 4.203. Micrografía en detalle (X 500) de la superficie afectada de la probeta 4, perfil discontinuo o rizado.

Se aprecia un perfil discontinuo o rizado que nada tiene que ver con la superficie inicial de la plancha, por lo que en el proceso de entintado se modificaría la

disposición y cantidad de tinta retenida con respecto a la que presentaba la matriz originalmente. Este efecto se percibe en mayor medida en la micrografía de la ilustración 4.204, donde el resultado de los desprendimientos de material de la superficie de la plancha (elipse blanca) se conjugan con la aparición de pequeños micro cráteres (círculo blanco), los cuales pueden perfectamente retener cantidades importantes de tinta.



II. 4.204 Micrografía (X 500) donde el efecto de los desprendimientos de material de la superficie de la plancha (elipse blanca) se conjugan con la aparición de pequeños micro cráteres (círculo blanco).

Las micrografías anteriores representan el efecto producido por el láser en superficies no entintadas y en las mejores condiciones previstas de aplicación de potencia, pulso, etc. Además, el área de aplicación estaba totalmente limpia, brillante, por lo que la superficie metálica refleja gran cantidad de luz; debido a ello, el material de la de la plancha absorbe poca cantidad de energía, minimizando la capacidad de deterioro superficial del láser.

4.5.4.1.2. Estudio sobre las superficies de planchas grabadas y entintadas.

Las siguientes micrografías representan la acción de la luz láser sobre superficies entintadas, las cuales presentan brillo metálico en zonas puntuales. En este caso se utiliza la microscopía óptica, la cual permite la obtención de imágenes con distintas gradaciones de color en función de los parámetros (la potencia, número de pulsos, intensidad, etc.) del tratamiento aplicado a las planchas de grabado.

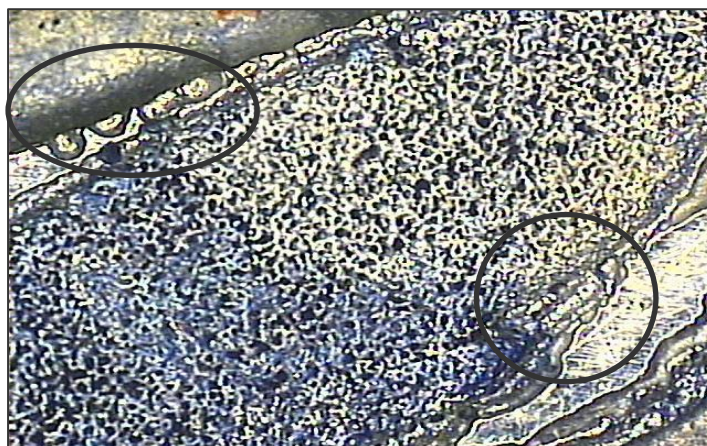
La ilustración 4.205 representa una micrografía de la muestra llamada “Lagarto”, antes y después del tratamiento de limpieza láser. Podemos observar lo que parece una importante limpieza superficial de la tinta azul que recubre la casi totalidad de la plancha. En principio, la zona metálica descubierta no parece haber sido afectada (solo se aprecia en ella un brillo más intenso producido por la limpieza local) y se observa la desaparición de la tinta azul de la mayor parte de la superficie, aunque quedan restos en distintas zonas de la muestra, sobre todo en las zonas más profundas donde el acceso de la luz del láser se hace complicado. Como se constata, la eliminación de tinta o limpieza, no es completa.



II. 4.205. Presenta una micrografía (X 50) de la plancha llamada “Lagarto”, antes y después del tratamiento de limpieza láser aplicado.

El grado de limpieza obtenido se observa mejor en la ilustración 4.206. Ésta representa un estudio micrográfico comparativo de un proceso de limpieza parcial a la mitad de la probeta “Lagarto”. Como se aprecia la eliminación de la tinta azul no fue total, quedando restos en la zona metálica descubierta (círculo negro) y en el interior de las oquedades de la región central. Cuando se insiste en limpiar una zona concreta, como la encerrada en la elipse negra, se produce una pérdida de material metálico de la superficie y que en nuestro caso aparece como 4 porciones esféricas (elipse negra) de pequeño radio, pero suficiente para modificar la impresión de la plancha.

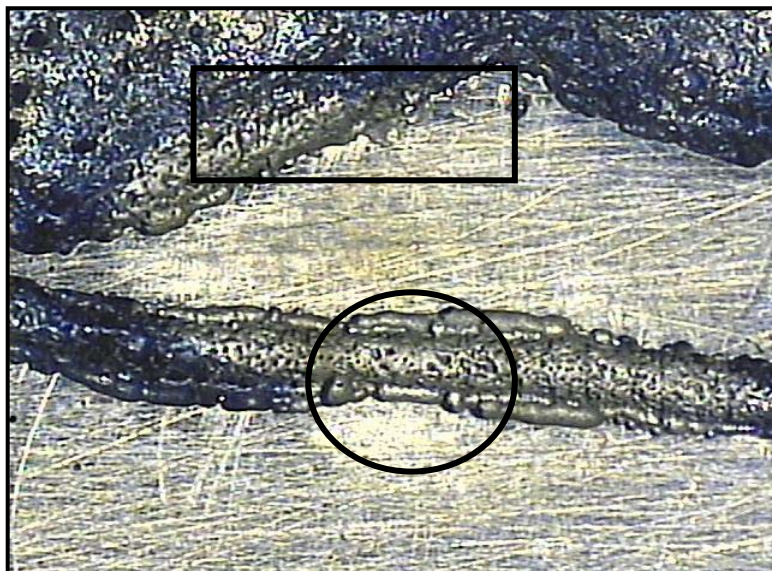
Para eliminar los restos de tinta de las tallas de la zona central se procedió de dos formas: la primera, aumentando el número de pulsos aplicados en el mismo punto y otra aumentando la intensidad de la luz aplicada. Los



II. 4.206. Estudio comparativo (X50) de un proceso de limpieza parcial a la mitad de la probeta “Lagarto”. La eliminación de la tinta azul no fue total, quedando restos en la zona metálica descubierta (círculo negro) y en el interior de las oquedades de la región central.

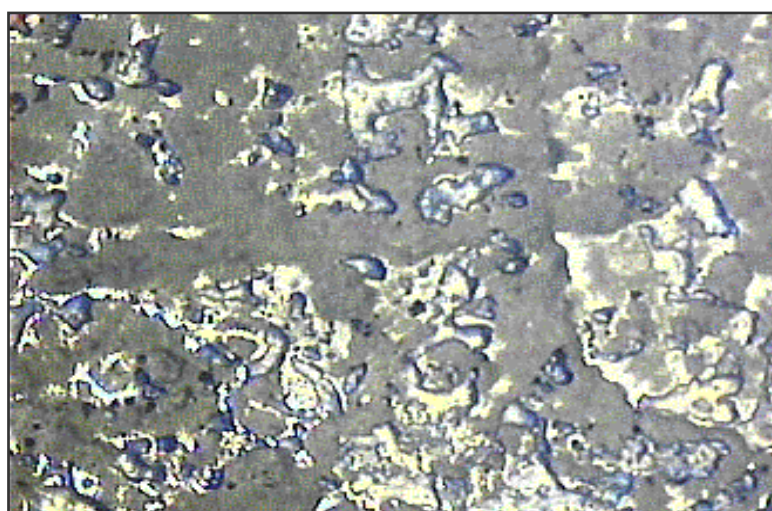
resultados obtenidos son similares a los anteriores y se exponen en las ilustraciones 4.207 y 4.208.

En la 4.207 se observa una decoloración y limpieza importantes de la superficie metálica (círculo negro) con el aumento del número de pulsos. También aparecen pequeñas esferas donde ha desaparecido material de la superficie. En la zona comprendida en el rectángulo negro se aprecia una ligera pérdida de material correspondiente a la zona metálica no recubierta de tinta, lo cual es perjudicial para los procesos de estampación posteriores.



II. 4.207 Decoloración y limpieza importantes de la superficie metálica (círculo negro) con el aumento del número de pulsos. En el rectángulo negro se aprecia una ligera pérdida de material correspondiente a la zona metálica no recubierta de tinta a X 50.

Para eliminar la tinta en el interior de las oquedades se aumentó el número de pulsos de 10 a 20 Hz y la energía aplicada en un punto de 20 a 40 mJ. El resultado se aprecia en la ilustración 4.208; de ella se deduce que el aumento de la energía y de la frecuencia de descargas sobre una superficie recubierta, no elimina la tinta de las regiones más profundas (de color azul).



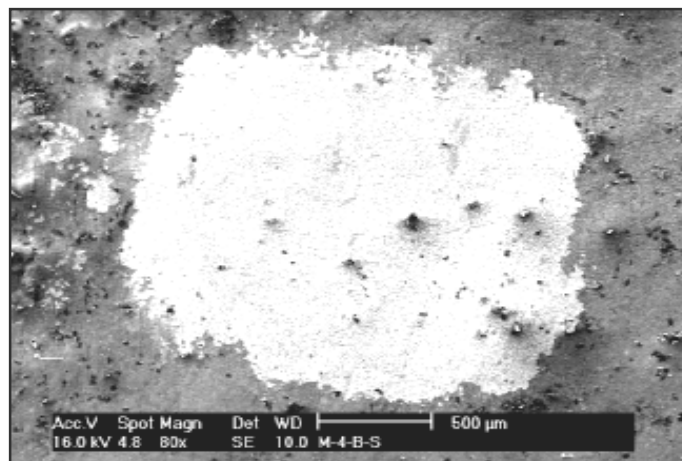
II. 4.208. Micrografía (X 50) que muestra que el aumento de energía y frecuencia de las descargas no elimina la tinta de las regiones mas profundas (de color azul).

Por el contrario, la tinta que se encuentra en la superficie absorbe gran cantidad de energía y se quema, sin llegar a ser eliminada. Para poder eliminar la tinta quemada se requiere la aportación de mayor cantidad de energía lo cual no garantiza la integridad del material base.

4.5.4.1.3. Estudio sobre las superficies de planchas ligeramente oxidadas.

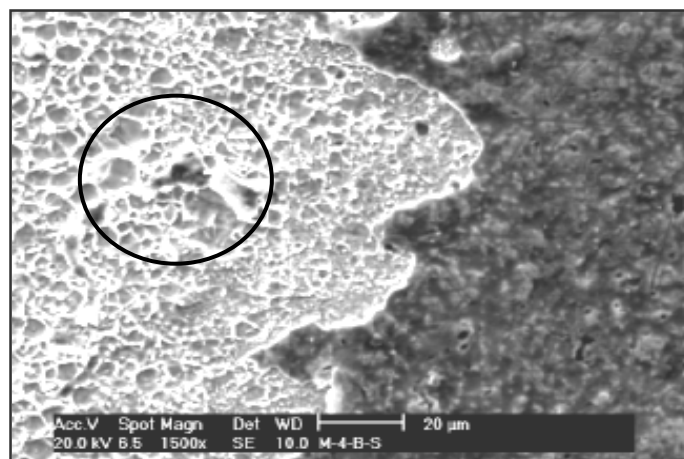
A continuación se estudia el efecto que produce el láser en superficies cubiertas con una fina película de óxido, grabadas y no entintadas.

La aplicación del láser sobre una superficie poco oxidada produce efectos en la superficie de la muestra que varían en función del número de pulsos recibidos. Cuando sólo se recibe un único pulso a baja energía 50 mJ a 1 Hz, sobre la superficie el resultado producido es la eliminación de la fina capa de óxido que recubre la superficie metálica, dejando al descubierto el metal limpio como se ve en la ilustración 4.209, que corresponde a una micrografía de la muestra nº 4.



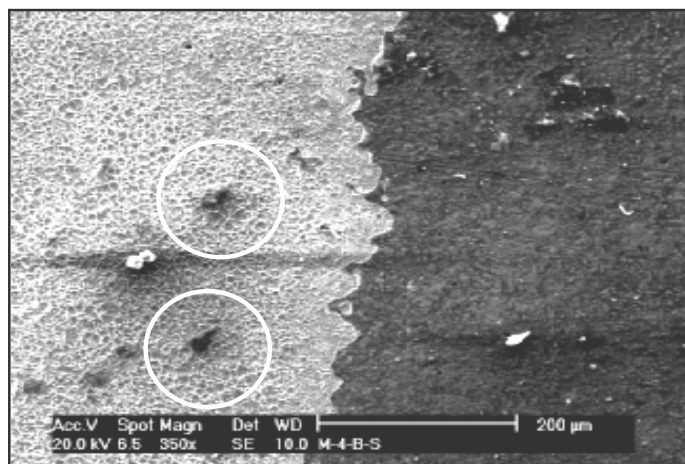
II. 4.209. Efecto producido por el láser sobre plancha de zinc ligeramente oxidada (50mJ/1Hz y 1 pulso) a X 80.

Los resaltes que aparecen en la superficie no son eliminados en estas condiciones de tratamiento. El aumento del número de pulsos (100), pero sin aumentar la potencia aplicada sobre la misma superficie no produce distintos efectos, como se puede ver en la ilustración 4.210 (correspondiente también a la muestra 4), donde los resaltes siguen manteniéndose (círculo negro).



II. 4.210. Efecto producido por el láser sobre plancha de zinc ligeramente oxidada a 100 pulsos a 50mJ/Hz a X 1500.

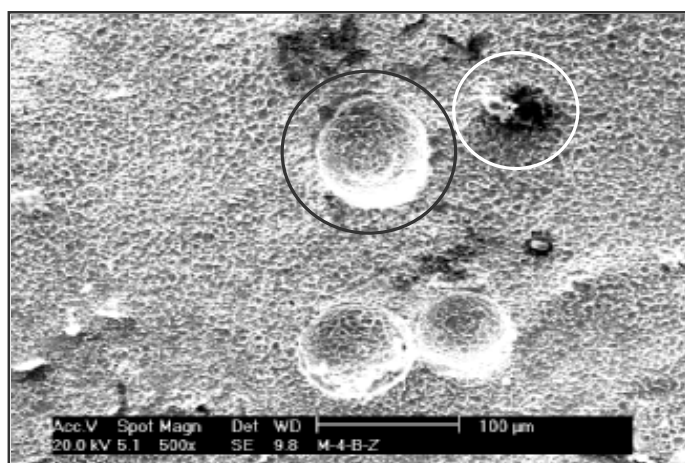
El motivo reside en que la absorción de energía es pequeña cuando la superficie es brillante y el ángulo de incidencia de la luz aplicado es de 45°.



II. 4.211. Ablación producida sobre la capa de óxido dejando al descubierto el zinc base, ligeramente afectado superficialmente. Los círculos blancos engloban zonas de óxido de zinc sin limpiar (X 350).

Cuando la superficie es regular (ilustración 4.211) y en las mismas condiciones de utilización del láser, se puede apreciar cómo quedan eliminadas amplias zonas que antes estaban cubiertas de óxido. Parte del metal base queda sin eliminar en pequeñas regiones del interior.

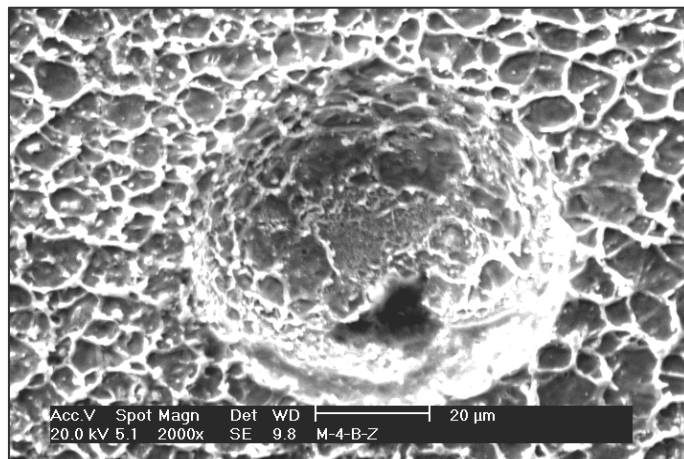
La ilustración 4.212 corresponde a una superficie no pulida de la muestra 4 grabada al aguatinta y en las mismas condiciones de utilización del equipo que las aplicadas en el tratamiento para la obtención del efecto producido en la ilustración 4.209.



II. 4.212 Micrografía (X 500) de la muestra 4 donde se aprecia que cuando la superficie a tratar no está pulida, quedan regiones próximas a las irregularidades de la plancha sin eliminar, sobre todo las zonas donde la rugosidad es elevada.

Cuando la superficie a tratar no está pulida, quedan regiones próximas a las irregularidades de la plancha sin eliminar, sobre todo las zonas donde la rugosidad es elevada. Las tallas del aguatinta (círculo negro), quedan perfectamente limpias

tras la aplicación del láser. Sin embargo, las superficies emergentes (círculo blanco) no quedan limpias de tinta, debido al ángulo de incidencia de la luz del láser y a la diferencia de cota de ambas regiones. Un detalle del efecto producido por el ácido en la superficie de la plancha en la preparación del aguatinta se observa en la micrografía 4.213. Como se puede apreciar en este caso no aparecen restos de tinta en las zonas interiores del grabado lo que indica el correcto sistema de limpieza en estas condiciones y para este tipo de superficie.



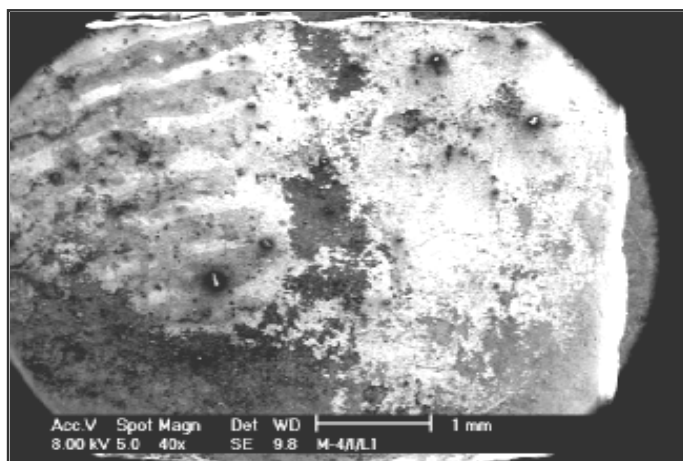
II. 4.213 Micrografía (X 2000) de un detalle de un grano de aguatinta donde no aparecen restos de tinta después de la limpieza con láser.

4.5.4.2. Efectos producidos por el láser de media potencia

El láser utilizado en este estudio es de la marca Artlaser y tiene una potencia de 330W- 15 ns, máxima energía 2200W-10ns. Los ensayos siempre se realizaron en las condiciones de mínima y máxima potencia que suministra el aparato. También se modificaron parámetros como el número de *spots* aplicados sobre una misma región, variando desde el *spot* único hasta los 50 por segundo. En estas condiciones de utilización se trata de barrer todas las posibilidades de aplicación no destructivas ya que el equipo de alta potencia puede llegar a deteriorar la superficie de la plancha con facilidad.

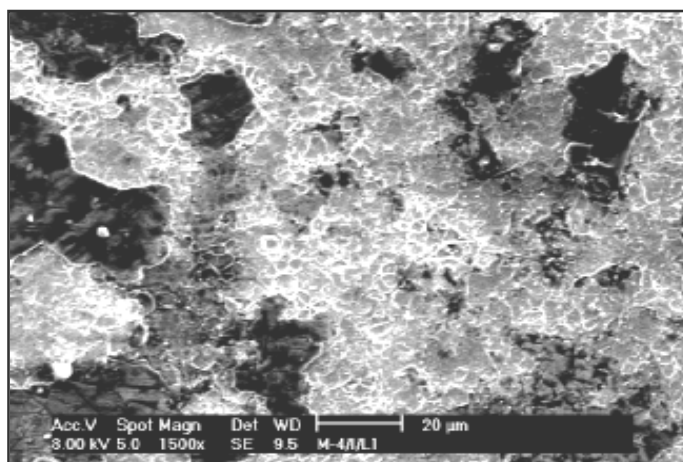
4.5.4.2.1. Estudio de superficies de planchas grabadas, no entintadas

Los resultados obtenidos corresponden a la mínima potencia que suministra el equipo con un número de disparos de 50 por segundo. La ilustración 4.214 corresponde a una micrografía de la muestra 4, donde la luz incidente se aplicó sobre una superficie sin entintar que presentaba poco óxido en la superficie y a una distancia de 50 cm, con un ángulo de incidencia de 60°. Como se aprecia, quedan grandes zonas en la superficie sin sufrir ablación superficial, lo cual indica que si en la superficie tratada hubiera existido tinta, ésta no se habría podido eliminar en su totalidad. Este resultado es muy frecuente cuando se aplica el láser sobre superficies no regulares.



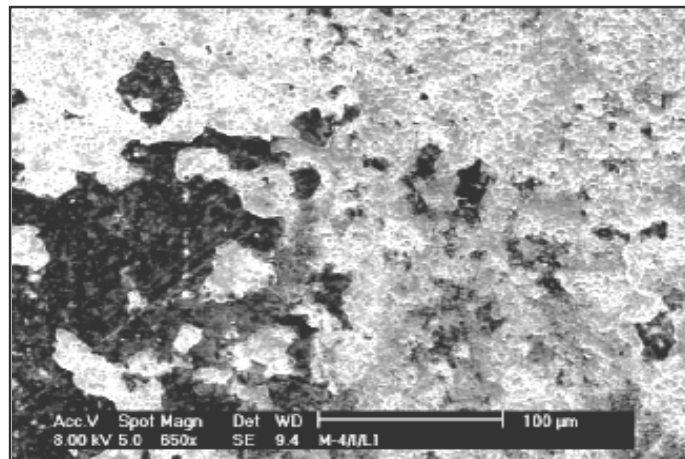
II. 4.214. Micrografía (X 40) de la muestra 4, donde quedan grandes zonas en la superficie sin sufrir ablación superficial.

Cuando se aumenta la potencia hasta 500 W y 100 pulsos, se obtiene una superficie como la que muestra la figura 4.215. En ella se observa un aumento en la superficie descubierta con respecto a la figura anterior, pero aún se está lejos de obtener óptimos resultados. Una plancha limpia que se encuentre en estas condiciones, es inservible para reproducir fieles estampaciones por las irregularidades que contiene en su superficie. El ángulo de incidencia del láser sobre la plancha es de 60°.



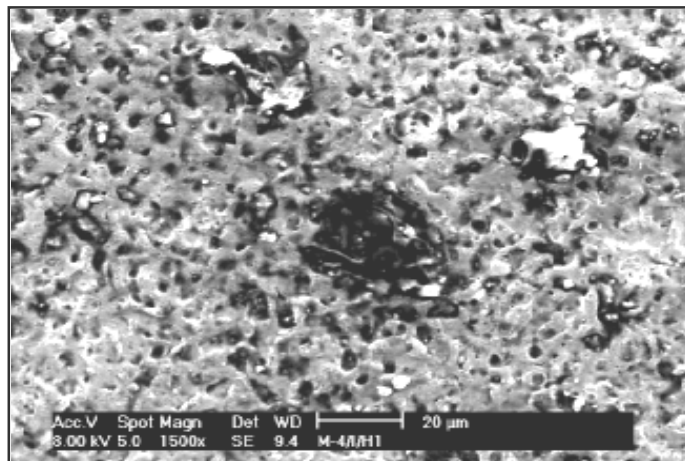
II. 4.215 Micrografía (X 1500) en la que se aprecia un aumento en la superficie limpia o descubierta con respecto a la figura anterior.

Cuando se aumenta la intensidad aplicada y sobre todo con un número alto de pulsos se produce una microfusión en la superficie de la plancha que la deja totalmente inservible para sucesivas estampaciones dada la elevada modificación de su superficie y su aumento en la capacidad de ésta para retener tinta. Esto se aprecia en la ilustración 4.216.

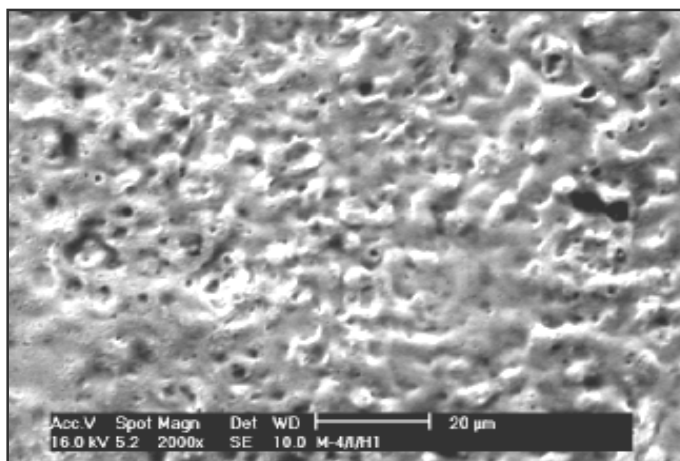


II. 4.216. Micrografía (X 550) en la que se aprecia el inicio de la microfusión sólo en la zona más externa de la plancha.

Las ilustraciones 4.217 y 4.218 representan los estados inicial y final respectivamente del proceso de microfusión en la superficie de la plancha. En la 4.217 se aprecia el inicio de la microfusión sólo en la zona externa de la plancha, y en la 4.218 la microfusión superficial de la plancha es mayor.



II. 4.217. Micrografía (X 1500) en la que se aprecia el inicio de una microfusión parcial de la plancha.

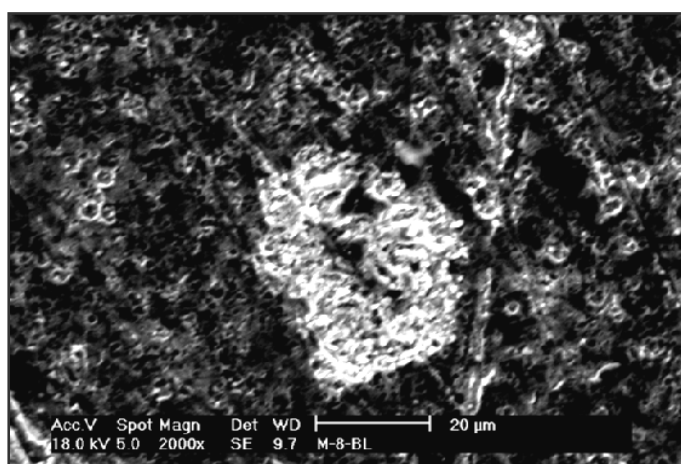


II. 4.218. Micrografía (X 2000) donde se aprecia una microfusión total de la zona afectada de la plancha.

Por tanto parece complicado diseñar un proceso para controlar los parámetros de utilización de los equipos ya que es fácil pasar de forma involuntaria de estructuras como las representadas en la ilustración 4.215 a las representadas en la ilustración 4.218. Es prácticamente imposible con este tipo de equipos poder llegar a controlar el proceso de forma adecuada dada la poca homogeneidad de la superficie de la plancha, además de la existencia de zonas claras y oscuras, las cuales tienen distintos coeficientes de absorción de la luz láser.

4.5.4.2.2. Estudio de superficies de planchas grabadas, no entintadas y ligeramente oxidadas

Las condiciones de utilización del equipo fueron un solo *spot* con potencia intermedia de 400W para tratar de evitar la aparición de microfusión en la superficie de la plancha. La probeta elegida fue la 8 dado que presentaba elevada rugosidad por como estaba grabada. Los resultados obtenidos se pueden apreciar en la micrografía 4.219 donde se detecta el efecto producido por un único *spot* aplicado sobre superficie no grabada en el centro de la imagen. No se constata el fenómeno de la microfusión. Aparece una zona sin limpiar en el centro del *spot* que corresponde a la diferencia de reflectividad entre la superficie de la plancha y una línea que la atravesaba.



II.4.219. Micrografía (X 2000) donde se observa, en el centro de la imagen, el único *spot* aplicado sobre superficie no grabada. Las zonas próximas a las líneas que atraviesan la zona afectada, no se han limpiado convenientemente quedando en el centro del *spot* un resto de suciedad sin eliminar.

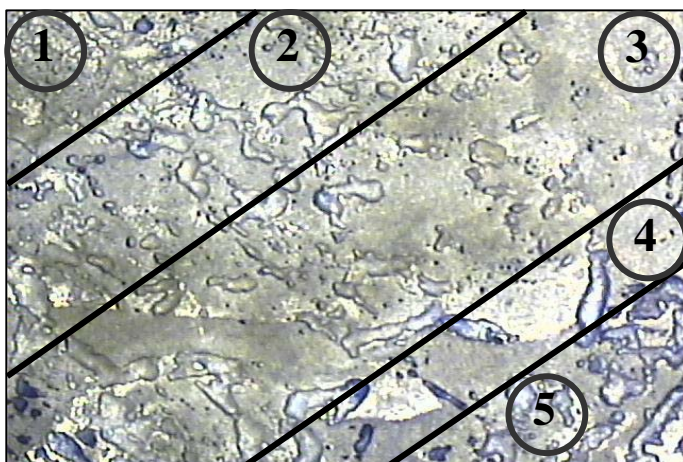
4.5.4.2.3. Estudio de las superficies de planchas grabadas y entintadas

Para finalizar el estudio se realizaron ensayos en las mismas condiciones de trabajo del equipo pero sobre plancha entintada. Los resultados aparecen en las ilustraciones 4.220, 4.221 y 4.222 correspondientes a micrografías de la plancha denominada “Lagarto” que había sido empleada en los primeros ensayos y sirve como referencia para valorar las nuevas condiciones utilizadas.

En la ilustración 4.220 podemos distinguir hasta cinco zonas con comportamiento distinto frente a la actuación del láser sobre la superficie de la probeta. Las condiciones de utilización como pulso, energía y ángulo de incidencia fueron las

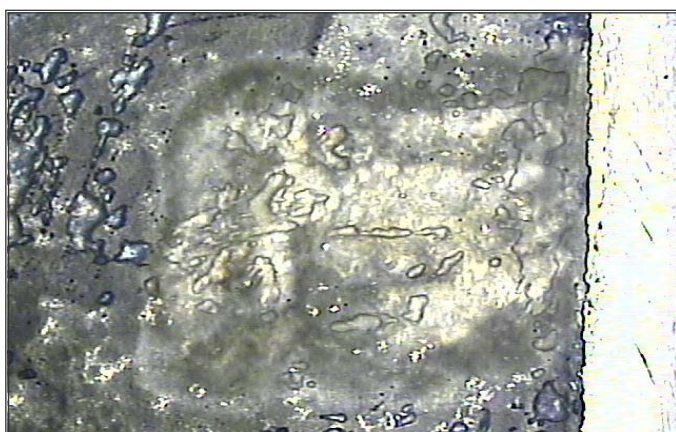
mismas en todas las franjas, lo cual demuestra el distinto comportamiento de las zonas entintadas en función del espesor de la tinta, etc.

La 1 es una franja afectada de forma importante por haz de láser. No quedó limpia ya que quedan restos de tinta azul. También se aprecian zonas en donde la tinta azul se transformó en un gris oscuro con aspecto de zona quemada. La franja 2 se encuentra más limpia que la 1, menos quemada, pero quedan restos importantes de tinta sin eliminar de la matriz. La franja 3 es la que se encuentra en peor estado. La mayoría de su superficie está quemada y quedan restos de la tinta inicial aunque en pequeña cantidad. La franja 4 se encuentra sucia y con restos de tinta. La franja 5 se encuentra quemada igual que la tres, pero ésta contiene restos de tinta en gran cantidad.



II. 4.220. Microestructura de la plancha “Lagarto”, en ella se pueden distinguir hasta cinco zonas con comportamiento distinto frente a la actuación del láser sobre la superficie.

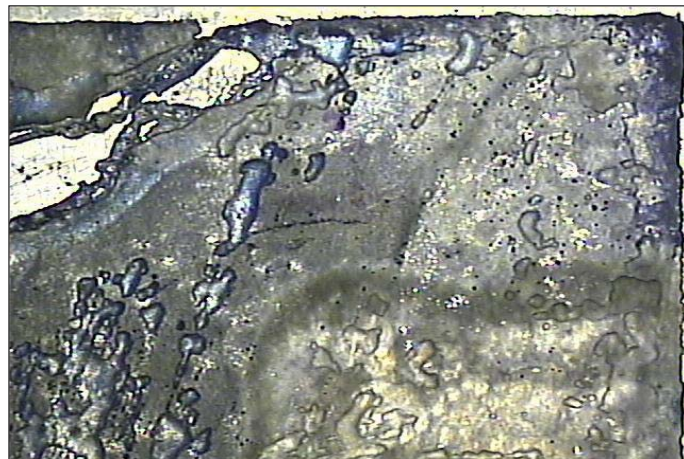
La ilustración 4.221 representa una zona limpia próxima al marco brillante de la plancha en la que se aplicó el láser con gran número de pulsos e intensidad. Como se puede apreciar, el fondo de la plancha ha quedado al descubierto (brilla con intensidad) después de haber sufrido intensos barridos con sus correspondientes procesos de ablación de la tinta. Aunque como se intuye, el brillo no es homogéneo apareciendo unos puntos más brillantes que otros, lo que significa que el grado de limpieza no es homogéneo. Por último la zona limítrofe al marco de la plancha, a pesar de haber sufrido un importante ataque por medio de la luz no ha



II. 4.221. La zona próxima al marco brillante de la plancha en la que se aplicó el láser con gran número de pulsos e intensidad, no ha sido limpiada. La limpieza en el centro no es homogénea (X 50).

sido alterada en ningún grado. Esto se debe a que la luz, se refleja en el marco brillante y su energía no es absorbida por la plancha, con lo cual no se produce ablación en la región inmediatamente próxima. Esta diferencia de coeficiente de absorción de la luz (y por lo tanto de energía) entre las zonas brillantes y las oscuras representa el principal problema a la hora de someter planchas metálicas a la acción del láser para su proceso de limpieza. Las zonas limítrofes quedan erosionadas.

Por último, en la ilustración 4.222, se observa el mismo efecto que en la micrografía anterior pero en este caso el marco brillante de la plancha se encuentra más alejado y en la parte superior de la micrografía. Se aprecia también un brillo irregular de la superficie externa de la plancha que estaba recubierta de tinta azul, y se puede perfilar perfectamente el borde oscuro (quemado) que se produce en la tinta en las zonas que no han sido convenientemente limpiadas por falta de pulsos o por falta de intensidad. Esta última posibilidad no se tendrá en cuenta ya que es seguro que al aumentar el valor de la intensidad aplicada se producirá la microfusión en determinadas zonas.

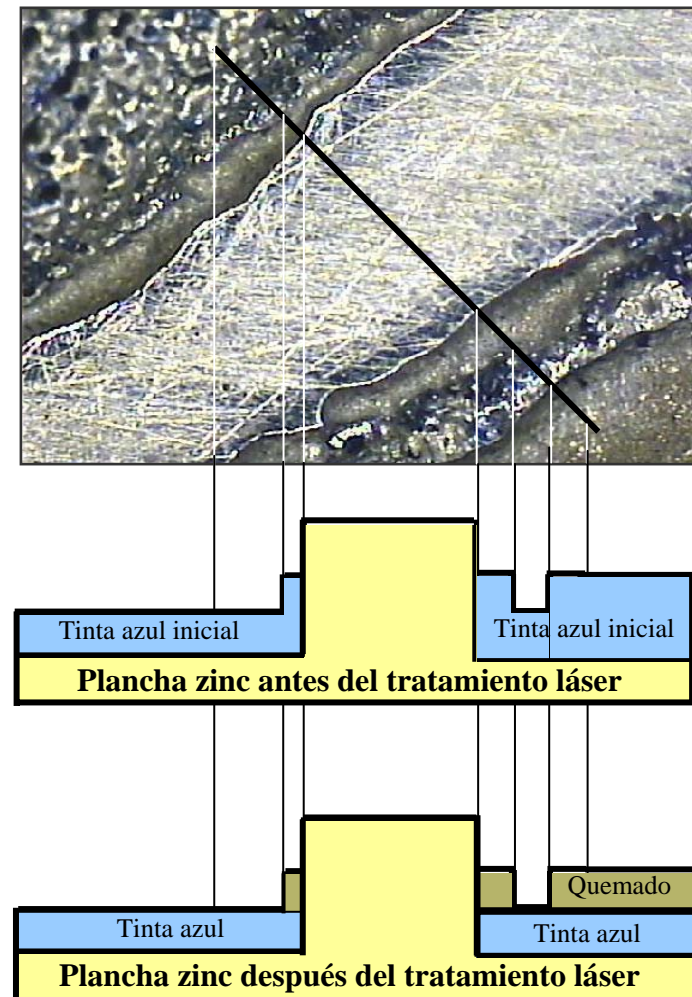


II. 4.222. La zona próxima al marco no se limpia y en el interior lo hace de forma irregular (X 50).

Es importante recomendar un tratamiento de limpieza selectiva separando perfectamente la coloración, composición y cota de los materiales a tratar ya que tienen un comportamiento diferenciado frente a la luz láser.

Esto se comprende perfectamente a la vista de la ilustración 4.223 donde se aplicó un tratamiento de limpieza no selectiva a una región que incluía una zona brillante, parcialmente recubierta de tinta y que se encontraba rodeada por ambos lados de tinta azul. Al tratar de eliminar la tinta circundante se quemó parte de ella (la superficie inmediatamente próxima a la zona brillante), quedando partes del interior de la tinta sin eliminar. La superficie brillante que contenía tinta en poca cantidad se mantuvo inalterada al terminar el tratamiento. Se puede recomendar que las tintas depositadas sobre partes brillantes han de ser eliminadas por separado de las que recubren zonas sin brillo, lo cual supone una dificultad añadida ya que las condiciones de operación son distintas y el tiempo se incrementa. En la ilustración 4.223 se

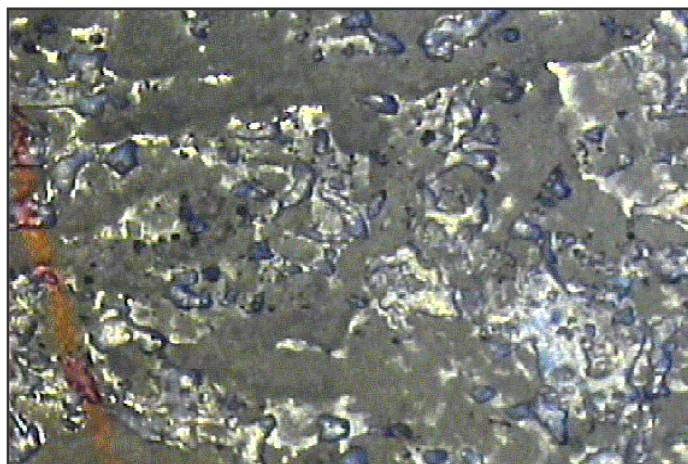
incluyen dos perfiles de la plancha de zinc con las tintas depositadas, antes y después del tratamiento de limpieza. Estos perfiles ayudan a la comprensión del efecto producido por el láser durante el tratamiento de limpieza cuando la superficie a limpiar no tiene la misma naturaleza y aparecen cotas distintas.



II. 4.223. Superficie y corte transversal de una plancha donde se aplicó un tratamiento de limpieza no selectiva a una región que incluía una zona brillante, parcialmente recubierta de tinta y que se encontraba rodeada por ambos lados de tinta azul.

En cualquier caso la limpieza de planchas como las anteriormente descritas es de gran dificultad, dado que se puede llegar a quemar la tinta sin eliminarse en su totalidad de la superficie como se aprecia en la ilustración 4.224.

Lo más frecuente es quemar la tinta de la superficie sin llegar a eliminarla y que la que se encuentre en las zonas más profundas del grabado no sufra el efecto del láser, manteniendo incluso su coloración inicial. En la ilustración 4.224, se aprecian incluso partes de la plancha base que han sido limpiadas porque se encuentran en niveles o cotas superiores a los de algunas zonas profundas, las cuales que han sido entintados de color azul.



II. 4.224 Se aprecian zonas de la plancha base que han sido limpiadas ya que se encuentran en niveles o cotas superiores a los de algunas zonas profundas que han sido entintadas de color azul (X 50).

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

En este capítulo se interpretan los resultados obtenidos esta investigación mediante las distintas técnicas utilizadas, sin dejar de contemplar el objetivo último de este trabajo que es la conservación de las planchas. Se hizo especial hincapié, no solo en aquellas técnicas dirigidas hacia la conservación como pueden ser la limpieza de óxidos, tintas, etc. sino también en las técnicas novedosas dirigidas a prever el futuro comportamiento del material antes de empezar la obra de grabado.

5.1. Estudio metalográfico

De este estudio se deducen tres factores comunes a todas las planchas y que son fundamentales para su posterior comportamiento y que son:

- Todas las planchas están laminadas en una o dos direcciones, siendo este factor decisivo a la hora de obtener los valores de la dureza de las mismas. A mayor severidad del laminado se produce una mayor dureza de la superficie, lo cual, será de vital importancia a la hora de estimar la vida útil de la plancha o lo que es lo mismo, el número de reproducciones que será capaz de producir sin deterioro aparente.
- En algunas planchas aparecen partículas de plomo en la dirección de la laminación (las cuales quedaron perfectamente caracterizadas por difracción de rayos-X). Este plomo se incorporó a la superficie de la plancha como contaminante en el proceso de laminado y por eso sólo aparece en la superficie de la plancha. Las únicas probetas que incorporan plomo como solución sólida son la 11 y 12 (Goñi) y por ello este elemento está uniformemente repartido en toda la matriz de la plancha.
- En algunas planchas aparece una porosidad microscópica que proviene de la extrusión en caliente de la plancha. Este defecto superficial no tiene efecto alguno en el proceso de estampación, pero si puede ser responsable de algunos procesos de corrosión localizada.

5.2. Ensayos mecánicos

5.2.1. Ensayo de dureza

Del ensayo de dureza se deduce que los materiales que tienen mayor calor de dureza Vickers son las planchas 11 y 12, que son precisamente las que más aleadas se encuentran, otros factores como la laminación influyen en menor grado y sólo en aquellos casos en que este tratamiento se efectuó en las dos direcciones (longitudinal y transversal).

5.2.2. Ensayo de tracción

De los resultados del ensayo de tracción podríamos resaltar que la plancha que presenta valores mas altos respecto al límite elástico tanto longitudinal como transversal es la P. 11 (167MPa-144MPa). En principio se justifican estos valores por el alto índice de aleación que contiene. Este criterio no es válido si tenemos en cuenta que la probeta P. 12 está igualmente aleada y sus valores de límite elástico (longitudinal y transversal) están descompensados (115MPa-154MPa). Por ello se deduce que no sólo hay que tener en cuenta el criterio del índice de aleación. Sólo la deformación mecánica por laminación en una o dos direcciones (uno o más ciclos) es el factor determinante.

5.2.3. Ensayo de desgaste

El ensayo de desgaste se ha revelado como una técnica que permite extrapolar los resultados obtenidos, con la vida útil o capacidad de reproducción de la plancha de estampación.

Los materiales que mejor se comportan en el ensayo de desgaste son la P. 3, P. 6 y P. 11. Los tres presentan un coeficiente de fricción de 0,95 dado que todos ellos tienen como mecanismo de desgaste predominante el abrasivo.

Se presenta mecanismo abrasivo en dos casos:

- Cuando los valores del límite elástico longitudinal y transversal, además de ser elevados, son próximos.
- Cuando los valores del límite elástico longitudinal y transversal, son próximos pero no muy elevados. En este caso se requiere que el material no forme óxidos durante el ensayo.

Si la inspección visual del surco de desgaste revela la existencia de un surco fino y sin cambio de color, esto se traduce en que el material tiene un desgaste abrasivo y por lo tanto un elevado valor del coeficiente de fricción.

La microscopia óptica convencional da poca información sobre los mecanismos de desgaste producidos. Solo informa de la anchura de la pista y por lo tanto de la mayor o menos ductilidad de la muestra

La dureza de las planchas es un factor fundamental del cual depende la vida útil de las mismas. Depende de dos factores fundamentales que son la aleación química y la deformación mecánica que en ellas provoca el laminado o la extrusión. Las más duras son la P. 11 y la P. 12 que son las que están fuertemente aleadas con plomo.

Se comprueba que la aleación química no tiene una influencia decisiva en el coeficiente de fricción, en contra de los que cabría esperar antes de comenzar este trabajo. Existen factores como la capacidad de oxidación de la pista durante el experimento, que pueden hacer variar los valores del coeficiente de fricción calculado, al evitar el contacto directo entre los dos metales. Otros factores de naturaleza termomecánica pueden influir también en los valores del coeficiente de fricción como los tratamientos térmicos aplicados después de la laminación, que

alivian las tensiones internas del material, pero que al mismo tiempo disminuyen el valor del coeficiente de fricción.

5.2.4. Ensayo de fractura

El objeto de este ensayo es caracterizar la deformación introducida en cada plancha en el proceso de laminación. Para ello se comparan los tamaños de los cristales encontrados en las microestructuras de fractura de la plancha laminada, antes y después de ser sometida a un tratamiento térmico de recocido a 150°C durante 30 minutos. La plancha mas deformada es la que presentará un proceso de recrystalización más intenso después del recocido.

La interpretación de las micrografías de fractura y en concreto la medición del tamaño de los cristales es complicada si no se dispone de un programa de análisis de imagen, el cual nos permitirá cuantificar el tamaño de los cristales.

La información obtenida se resume en que las muestras P. 6 y P. 11 después del recocido, sus límites de grano se redondean y aumentan su longitud total, lo cual implica que estas probetas son las que mayor energía de deformación tenían almacenada tras la laminación.

Esta información hay que tomarla con ciertas restricciones dada la gran dispersión de valores encontrados, los cuales corresponden a los distintos tamaños de grano encontrados que dependen de los puntos elegidos. Por este motivo no se recomienda este método ya que la información microestructural que suministra la MEB sobre el corte transversal de probetas es mucho más precisa y objetiva.

5.3. Caracterización de tintas

La caracterización de las tintas llevada a cabo ha estado limitada por dos factores fundamentales que son un número limitado de muestras (en número de diez) y sólo una técnica de análisis que fue la difracción de rayos-X.

Sólo se pudieron estudiar picos de difracción para siete muestras. En las restantes, los picos no se pudieron identificar por su baja intensidad, que pudo ser causada por la disolución de los pigmentos en aceites o por otras causas.

Los resultados encontrados coinciden plenamente con los citados en la bibliografía y no se aporta nada nuevo al respecto. Los pigmentos encontrados son los siguientes:

Tinta negra	Ca CO ₃ , grafito
Tinta sepia	Aragonito, carburo de hierro, óxido de silicio, silicato de calcio, silicato mixto de hierro y calcio
Azul prisma	Ca CO ₃ , C ₃₂ H ₁₆ Cu N ₈ (C.I. Pigment Blue 15:3)
Blanco	Ti O ₂ (Rutilo), Zn O
Azul cobalto	ZnO, Lazurita (Na,Ca,K) ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (SO ₄ ,S,Cl) ₂ ,
(NiSO ₄) ₃ N ₂ H ₄	

5.4. Ensayos de corrosión

El zinc es un material que tiende de forma natural a presentarse en forma de óxido como se encuentra en la naturaleza. La justificación termodinámica es sencilla ya que sus valores de energía libre de Gibbs para pasar a la forma oxidada, son negativos en todos los rangos de temperatura.

La realización de los ensayos de polarización tiene como objetivo encontrar en que condiciones, las planchas podían presentar fenómenos de pasivación contra la corrosión, cosa que a la vista de las gráficas queda totalmente descartado.

Del estudio de la geometría de las gráficas de polarización, se deduce:

- Todas las probetas son activas en cualquier situación frente a la corrosión y en cualquier tipo de ambiente.
- Es imposible determinar el comienzo de la zona de picadura ya que no se pueden determinar los cambios de pendiente a partir de la zona pasiva, pues esta no existe.
- No existen zonas de repasivación ni de seguridad.

Del estudio de los valores numéricos obtenidos a partir de las gráficas de polarización y que se resumen en la tabla 4.V se deduce:

- Los valores del potencial de corrosión obtenidos se encuentran comprendidos entre -981 y -851mV . Son valores muy similares en todos los casos, lo cual se explica dada la parecida composición de las muestras.
- Los valores del potencial de corrosión obtenidos, son mucho más bajos que los que puede presentar un acero inoxidable, los cuales son del orden de los -300mV . Por lo que su comportamiento frente a la corrosión muy inferior al acero (además los aceros presentan el fenómeno de la pasivación, que en nuestro caso no ocurre).
- Los valores de densidad de corriente encontrados se encuentran comprendidos entre 10^{-6} - 10^{-5} A/cm^2 . Para que se presentaran fenómenos de pasivación, el orden de magnitud debería ser de 10^{-7} - 10^{-6} A/cm^2 .
- Los elevados valores de densidad de corriente calculados, implican unos valores de velocidad de corrosión también altos, lo que justifica la aparición de picaduras de corrosión y óxidos mixtos en todas las planchas ensayadas.

Podríamos decir a modo de resumen que todas las planchas se comportan mal frente a la corrosión y de todos ellos las P.3, P.5 y P.6 son las que tienen las curvas de polarización más desplazadas hacia la derecha, lo que implica unos valores de densidad de corriente más altos. Por otro lado todas las planchas presentan valores de potencial de corrosión bajos y del mismo orden de magnitud. Por todo ello las planchas P.3, P.5 y P.6 son a priori los peores candidatos para resistir la acción de la corrosión.

De los estudios micrográficos efectuados, se deduce que las planchas calcográficas grabadas mediante punta seca o cualquier otra técnica acumulan una energía de deformación en forma de defectos, los cuales tienen un comportamiento anódico respecto a las zonas no deformadas y además son las

zonas donde se inicia la corrosión local, la cual, se traslada posteriormente al resto de la matriz.

En el ensayo de residencia en cámara de niebla salina, la aparición de corrosión por picadura es muy alta en todas las probetas, dado que la solubilidad del oxígeno en el medio es muy alta.

Para las probetas sometidas a la acción de la cámara de niebla salina se trató de relacionar la pérdida de brillo con el aumento de la capa de óxido superficial de la probeta. Esta relación se cumple para todos aquellos casos donde la formación de la capa de óxido superficial toma un valor mínimo.

Por ejemplo, las probetas P. 3, P. 4 y P. 11 son las que mayor pérdida de brillo tienen después del ensayo de residencia en la cámara de niebla, debido a que son las que tienen un mayor aumento de la capa de óxido.

De forma contraria, la P. 12 es la que menor pérdida de brillo presenta tras la residencia en cámara de niebla salina, debido a que es la que menor aumento de espesor de la capa de óxido presenta.

Este criterio se debería cumplir en la P. 8, pero debido al desprendimiento de la capa de óxido su peso medido es anormalmente bajo.

El ensayo en cámara Kesternich no ha proporcionado resultados valorables, en cuanto al incremento de peso de los productos de corrosión, dado que el pequeño tamaño de las muestras disponibles hace que índice de fiabilidad de los resultados sea muy pequeño. Sin embargo los resultados en cuanto a caracterización de productos de corrosión coinciden plenamente con los que reporta la bibliografía siendo el $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el producto que aparece de forma mayoritaria.

Queda patente que el mayor contenido de óxido se produce en las superficies grabadas dada la mayor deformación mecánica a que se somete la superficie de la plancha. Este óxido de elevada porosidad puede retener gran cantidad de tinta modificando el aspecto de la estampa.

5.5. Ensayos de limpieza

5.5.1. Limpieza alcalina de óxidos superficiales

Los óxidos superficiales que se eliminaron de la superficie de las probetas fueron obtenidos de forma artificial en cámara de niebla salina y Kesternich, para que su espesor fuera considerable y se pudiera cuantificar su eliminación.

Se probaron distintas disoluciones alcalinas para la eliminación de la capa de óxido producida. De todas ellas la que mejores resultados y la que menos daños produjo en la superficie de la plancha fue la preparada con cloruro amónico diluido al 10% en agua destilada. Esta disolución fue introducida en el baño de ultrasonidos, elevándose la temperatura hasta los 70°C. El tiempo de permanencia de las probetas en el baño en estas condiciones fue de 5 minutos. Para terminar el ciclo de limpieza, las probetas se

lavaron en agua y alcohol, secándolas a continuación en corriente de aire caliente. Las disoluciones alcalinas base NaOH produjeron daños irreversibles en la superficie de la plancha por lo que fueron descartadas.

El ataque producido en la cámara de niebla salina por un periodo de hasta 53 horas, es infinitamente más severo que el ataque que se produciría en una plancha de zinc durante muchos años en un ambiente próximo al mar. Considerando esto, el peso de capa producido será mucho mayor que el que se produciría de forma natural y aún así, la solución diseñada para la limpieza del óxido se ha comportado a la perfección al haber eliminado en la práctica totalidad el óxido depositado. Es de esperar que la eliminación de óxidos depositados en medios naturales y de menor espesor será más sencilla.

Por los valores de pérdida de peso obtenidos en los procesos de limpieza, se deduce que, un solo ciclo de limpieza en las condiciones empleadas, es suficiente para eliminar los restos de óxidos. Limpiezas sucesivas pueden provocar ataque químico y eliminar una cantidad en exceso de material base además del óxido que se pretende eliminar, modificando la superficie de la plancha y por lo tanto pueden modificar la calidad de la estampación.

5.5.2. Limpieza de planchas entintadas con disolventes comerciales puros y combinados

De las pruebas de limpieza en la plancha lagarto con dos disolventes denominados de clase A (metanol + diclorometano), B (cloruro de metileno + metanol) y una mezcla de ellos (C) al 50% se deduce que el que peor se comporta es el B ya que no elimina nada de la tinta que se encuentra en tallas profundas.

El disolvente B elimina totalmente la tinta incluso de las zonas más profundas. La mezcla de disolventes tiene un comportamiento intermedio, sin llegar a eliminar la tinta del todo por lo que no es recomendable su utilización.

El mejor sistema consiste en eliminar el decapante con aire comprimido.

5.5.3. Limpieza de planchas y tintas con luz láser

Podemos resumir que la aplicación de la luz láser de baja potencia en los mecanismos de limpieza de planchas de zinc tiene las siguientes limitaciones:

- Con un solo spot no se elimina en su totalidad la tinta que se encuentra en las zonas profundas de una línea de grabado o en las marcas de una aguatinta.
- Si se recurre a spots múltiples, es posible deteriorar la superficie de la plancha o en el mejor de los casos reducir el brillo, con lo que la capacidad de reproducir fielmente la obra del autor queda limitada.
- Las superficies límite entre el metal descubierto y el metal recubierto con tinta, no se limpian adecuadamente dada la diferente capacidad de absorción de energía entre las zonas brillantes y las oscuras.

Sólo cuando la superficie es poco rugosa y la capa de tinta de poco espesor, la eliminación de la misma puede ser viable en cuanto a que no deteriora la plancha,

pero en este caso se requiere que la utilización del aparato sea punto por punto, con lo que los requerimientos de tiempo son grandes.

La aplicación del láser de media potencia como herramienta de limpieza en la restauración de planchas de zinc lisas, grabadas y entintadas es difícil por dos motivos fundamentales que son:

- La geometría de la plancha. Existen en la superficie de la plancha zonas que tienen distinta cota y orientación dependiendo del proceso de grabado aplicado (agua fuerte, aguainta, barniz blando etc.) lo cual hace que el comportamiento respecto a la luz incidente sea distinto y por lo tanto la absorción de energía. El resultado es la aparición de zonas cuyo grado de ablación es mayor que otras y por lo tanto más erosionadas.
- El color del recubrimiento. Si la plancha se encuentra recubierta de tintas de diferente color existirá un gradiente en la capacidad de absorción de luz entre ellas y a su vez con el metal base o del bisel, si lo tiene. El resultado es una captación diferencial de energía entre las distintas zonas coloreadas, produciendo una ablación de la tinta o de las capas de óxido que se encuentran sobre la superficie metálica no uniforme.

En cualquiera de los dos casos anteriores el efecto producido hace que el sistema de aplicación de la luz láser para la limpieza de planchas no parezca un proceso sencillo a la vista de los resultados expuestos. Para obtener unos resultados óptimos se requiere la aplicación de la luz de forma selectiva sobre las distintas zonas de la plancha en función del brillo o color de las tintas respectivas. Esta aplicación requerirá la utilización de potencias y pulsos diferentes para las distintas zonas y materiales. Es necesario focalizar la luz en superficies de un diámetro inferior al utilizado en estos ensayos para poder penetrar en las zonas más profundas sin interferir sobre la superficie de la plancha. Como se sabe, la disminución del área de aplicación de la luz tiene como consecuencia un aumento de la energía absorbida por la plancha, con el riesgo consecuente de producir microfusiones locales.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

VI. BIBLIOGRAFIA GENERAL

Agricola, Georgius, *De Re Metálica*, traducido de la primera edición latina de 1556, New York, Dover Publications, 1950.

Alonso, Mercedes; Borrós Salvador y Esteve, Joan “Método para la restauración de planchas calcográficas de cinc mediante la técnica de plasma frío” en *Goya, revista de arte*, 283-284 (2001), 308-313.

Arredondo, F. *Estudio de Materiales*. Tomos I y II Madrid, 1983. Servicio de Publicaciones. Revista de Obras Públicas.

Black, J. y Wheatley C.J. *Un enfoque sobre la conservación de objetos metálicos*. Santiago de Chile 1995 Material didáctico para el curso SPC95 ICCROM-CECOR Principios científicos de la Conservación. Curso Regional para América Latina. Traducción Ximena de los Ríos. Chile.

Blas de Benito, Javier, (coordinador), *Diccionario del Dibujo y la Estampa*, Madrid, Real Academia de Bellas Artes, Calcografía Nacional, 1996.

Barrena, Clemente, “Diez años de arte gráfico. El presente de la estampa” en prensa.

Berenguer Wieden, Amparo, *Materiales sintéticos en el collagraph*, 2 vol. Tesis doctoral, director Antonio Tomas, Universidad Politécnica de Valencia, 1996.

Bracco, Paola; Lanterna Giancarlo y Matteini, Mauro (et al.) “Er:YAG Laser: an innovative tool for controled cleaning of old paintings: testing and evaluation” En *LACONA IV Les Lasers dans la conservation des oeuvres d’art*, Paris, 2001

Brandi, Cesare. *Teoría de la Restauración*. Madrid, 1988. Alianza Forma.

Brunetto, Anna, *L’Utilizzo della strumentazione láser per la pulitura delle superfici nei manufatti artistici*, Padova, Il Prato editrice, 2000

Calvino Italo, “Rapidez” en *Seis propuestas para el próximo milenio*, Madrid, Siruela/bolsillo, 1994, p.67

Calvo, Felipe A. *Metalografía Práctica*. Madrid 1972. Ed. Alhambra.

Capitel, Antón. *Metamorfosis de monumentos y Teorías de la Restauración*, Madrid, 1988. Alianza.

Carrete Parrondo, Juan. *El Grabado en el siglo XVIII. Triunfo de la Estampa Ilustrada*, en *Summa Artis*, vol. 31. Madrid 1987.

Carrete Parrondo, Juan et al. *Catálogo General de la Calcografía Nacional*. Madrid, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando, 1987.

----- *Fernando Selma. El Grabado al servicio de la época ilustrada*, Madrid, Calcografía Nacional, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando, Valencia, Museu Sant Pius V, Fundación “La Caixa”, 1990.

Castillejo, Marta, “Desarrollo de una estación de trabajo láser para la limpieza y restauración de pinturas artísticas” En *Curso sobre la aplicación del láser en la limpieza de la piedra*, Madrid, IIC Grupo español. Museo Nacional de Arte Centro Reina Sofía, 1998.

Caveda, José. *Memorias para la historia de la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando y de las Bellas Artes en España, desde el advenimiento al trono de Felipe V, hasta nuestros días*. Madrid, 1867.

Cejka, Jirí, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks”, Venice 1975, ICOM Committee for conservation, 4th Triennial meeting, 75/25/1-9

Cennino Cennini. *Tratado de la Pintura*, Barcelona, Manuales Meseguer 1979

Chamberlain, Waltter. *Manual de Aguafuerte y Grabado*, Madrid, Blume, 1995.

50 años del taller de grabado Joan Barbará, Barcelona, Taller Barbará 46-Instituto Cervantes, 2002

Conservación Preventiva. Barcelona. Guía de Productos Restauració y Conservació de Materials, 1991.

Cooper *Laser Cleaning in Conservation* , London, Butterworths Heinemann Ed., 1988.

Cruz, Adele de; Myron L.Wolbarsht; Hanger, Susan A. “The introduction of lasers as a tool in removing contaminants from painted surfaces”. En *Actes du Congrès La Couleur Art et Chimie*. Paris, CNRS, 2000.

Cruz Flores, Brenda María. *Capa de protección para Bienes Culturales metálicos*. México. Colección de textos Básicos y Manuales del Instituto Nacional de Antropología e Historia.

Dawson, John. *Guía Completa de Grabado e Impresión. Técnicas y Materiales*. Madrid, Blume, 1982.

Delacroix, Eugène, *El puente de la visión. Antología de los diarios*, introducción y notas de Guillermo Solana Díez, Madrid, Tecnos, 1988.

De Guichen, Gaël. *Catálogo de la exposición itinerante sobre el control del clima en los museos*. Sep 1979.

Do bisturí ao Laser. Lisboa, Fundacao Calouste Gulbenkian, 1996,

Doerner, Max, *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Barcelona, editorial Reverté, 1989.

Elexpuru, Txema *Las resinas sintéticas y su aplicación al grabado*, Bilbao, Bilbao Bizcaia Kutxa, 1995

Escudero Ramírez, Cristina “Aplicación de los ultrasonidos a la limpieza de metales nobles” en *Actas del Congreso Español de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Sevilla 1992. Universidad de Sevilla.

Escudero Ramírez, Cristina. “Limpieza y ensayos con láser en el CCRBC de la Junta de Castilla y León”. En *actas del AR&PA Congreso Internacional de Restauración de la Memoria*. Valladolid, Diputación de Valladolid, Universidad de Valladolid, Alcalá de Henares Instituto Español de Arquitectura, 1998.

Esteve Botey, Francisco *El grabado en la ilustración del libro las gráficas artísticas y las fotomecánicas*, tomo I, ed. Facsímil del original de 1948, Madrid, ed. Docecalles, 1996.

Fekrsanati, F. et alt. “Feasibility studies on applying UV-lasers for the removal of superficial deposits from the historic glass”. *Studies in Conservation, The Journal of the International Institute of Historic and artistic works (IIC)* Vol. 46, 3 (2001) 196-210

Ferrer Solé, Josep Emili, “Limpieza de planchas calcográficas de restos de tinta envejecida”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, Diputació de Castelló, 1996.

Ferreti, Marco. *Scientific Investigations of Works of Art*. Roma ICCROM 1993.

Fuentes Esteve, José *Aportaciones a las técnicas tradicionales de levantado en el grabado en talla*, tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid 1985 inédita.

Gaspar, P. et al. “A study of the effect of wavelength on Q-switched Nd-YAG laser cleaning of eighteenth-century Portuguese tiles”, *Studies in Conservation, The Journal of the International Institute of Historic and artistic works (IIC)*, Vol. 45, 3 (2000) 189-200

Gessner G Hawley, *Diccionario de Química y de productos químicos*, Barcelona, Ediciones Omega.

Gettens, Rutherford J. *Productos de alteración mineral en objetos metálicos antiguos*, México D.F., Centro latinoamericano para la conservación y restauración de los Bienes Culturales, México, UNESCO, 1969.

González Fernández, José A. Coordinador. *Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión*. Madrid Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1984.

González Fraile, Eduardo “Investigación y aplicaciones de la radiación láser en la limpieza de arquitectura monumental”, En *Curso sobre La aplicación del láser en la limpieza de la piedra*, Madrid, Museo Nacional Centro Reina Sofía I.I.C. grupo español, 1998

González Fraile, Eduardo “Nuevas Tecnologías en la restauración de escultura y relieves pétreos: láser y técnicas comparadas”, Valladolid En actas del AR&PA *Congreso Internacional de Restauración de la Memoria*, Valladolid Diputación de Valladolid, Universidad de Valladolid, Alcalá de Henares Instituto Español de Arquitectura. 1998, p. 43-54

González Fraile, Eduardo *El contexto de las nuevas tecnologías en la restauración patrimonial*, Valladolid. Universidad de Valladolid- Instituto Español de Arquitectura, 1999, p. 235-241.

González Tirado Carolusa y Cimadevilla Ilse, *Apuntes para el curso sobre conservación preventiva de metales*. México D.F., Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, Instituto nacional de Antropología e Historia, 1996.

González Ureña, M. A. *Láseres*, Barcelona, Prensa Científica, 1992

Gonzalez-Varas, Ignacio. *Conservación de Bienes Culturales. Teoría principios y normas*, Madrid, Manuales de Arte Cátedra, 1999.

Francisco de Goya en la Calcografía Nacional. Madrid, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando-B.M.W. Ibérica, 1990

Green, Lorna R. And Thickett, David, “Modern metals in museum collections”, en *Saving the twentieth century. The conservation of modern materials*, Ottawa, Canadian Conservation Institute, 1993.

Grelle Iusco, Anna. *Matrici metalliche incise, Il problema della Conservazione e restauro dalla calcografia romana all'istituto nazionale per la gráfica*, Roma Artemide edizioni, 1998.

Grissom, Carol A. “The Conservation of outdoor zinc sculpture”, en *Ancient and historical metals, conservation and scientific research*, California, The Getty Conservation Institute, 1991.

Groux, Didier. *El Láser y sus características. Un ejemplo: Notre Dame La Grande de Poitiers*, Valladolid, Universidad de Valladolid- Instituto Español de Arquitectura, 1999, p. 227-233.

Hayter e l'Atelier 17, Milano, Electa, 1990

Hayter, Stanley William, *New Ways of gravure* Innovative techniques of printmaking taken from the studio of a master craftsman, New York, Watson-Guption publications, 1981

Hegel, G.W.F. *Introducción a la estética*, Barcelona, Nexos, 1990.

Hernández, J y Pardo, A. *Contribución al estudio de los fenómenos de recocido en zinc de elevada pureza.* III Parte Formación de maclas. Revista METAL Madrid 20 (6) 1984.

Herráez, Juan A. y Rodríguez Lorite, Miguel A. *Recomendaciones para el control de las condiciones ambientales en exposiciones temporales,* Madrid, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Dirección General de Bellas Artes, 1991.

Hiscox and Hopkins. *Recetario Industrial,* Barcelona, 1985. 2ª de. Gustavo Gili.

Holm, Knud “Production and restoration of nineteenth-century zinc sculpture in Denmark”, en *Ancient and historical metals, conservation and scientific research,* California, The Getty Conservation Institute, 1991.

Instrumentos y equipos para el control y la conservación de obras de arte. Madrid, Lambda Científica Srl. C.T.S. España, Productos y equipos para la Conservación S.L.

Ivins, W. M. Jr. *Imagen impresa y conocimiento. Análisis de la imagen prefotográfica,* Barcelona, Gustavo Gili, 1975.

Koh, Yangsook. “Cleaning of corroded iron artifacts by using pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-lasers”, En *LACONA IV Les Lasers dans la conservation des oeuvres d’art,* Paris, 2001.

Kozlov, Yu.. *Ciencia de los materiales,* URSS, MIR Moscú, 1986.

Kris, Ernst y Kurz, Otto, *La leyenda del artista,* Madrid, Ensayos de arte Cátedra, 1991.

Krejca, Ales. *Les Techniques de la Gravure. Guide des techniques et de l’histoire de la gravure d’art originale,* Paris, Gründ Librairie, 1988.

La Real Calcografía de Madrid, Goya y sus contemporáneos. Madrid, Ministerio de Asuntos Exteriores. Dirección General de Relaciones Culturales, 1984,

Las técnicas del grabado. Madrid, Libsa, 1990.

LACONA IV Les Lasers dans la conservation des oeuvres d’art, Paris, 2001.

Lage de la Rosa Marta, *Restauración y Conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la antigua Academia de San Carlos,* tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales, México D.F., Universidad Autónoma de México, Ministerio de Cultura España, 1996.

Lage de la Rosa Marta, *Informe de investigación y conservación de las láminas de grabado calcográfico de Francisco de Goya de la colección de la Calcografía Nacional,* Madrid, Calcografía Nacional, 2002 (sin publicar).

Lage de la Rosa, Marta; Otero Soria, Eduardo. “Caracterización del cobre de las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX”. Ponencia presentada en el IX Congreso Español de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Sevilla, Universidad de Sevilla, 1992.

Lage de la Rosa, Marta; Otero Soria, Eduardo. “I. Análisis de materiales. II. Limpieza de láminas calcográficas en medios ácidos”. Ponencia presentada en el IX Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Valencia, Universidad de Valencia, 1990.

Lakhtine, I., *Metallographie et traitements thermiques des métaux*, Moscú, Ed. Mir-Moscú, 1971.

Laser de puissance et traitements des matériaux. Paris, Presses Polytechniques Universitaires Romandes, 1991.

López González, Walter, Marta Lage, Luis Crespo, Santiago Fortea y Rafael J. Martín *Metales I*, memoria del curso impartido en la Escuela taller de Arte Gráfico, Calcografía Nacional, Real Academia de bellas Artes de San Fernando, Madrid, Arte Grafico Escuela Taller, 1990.

Leoni, Massimo. *Elementi di Metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte.* Corrosione e Conservazione dei manufatti metallici. Roma,. Opus Libri. Ministero per y Beni Culturali e Ambientali, 1984

Levi, Primo, *El sistema periódico*, Madrid, Alianza Tres, 1988.

López, Waltter y otros. *Metales I*, Madrid, Real Academia de Bellas Artes de San Fernando, 1990.

Macarrón, Ana M^a. *Historia de la Conservación y Restauración desde la Antigüedad hasta el s. XX.* Madrid, Tecnos, 2002.

Macarrón, Ana M^a, *La Conservación y Restauración en el s. XX.* Madrid, Tecnos, 1998.

Marabelli, Maurizio, *Conservazione e restauro dei metalli d'arte*, Roma, Accademia Nazionale dei Lincei, 1995.

Martínez Justicia, M^a José, *Historia y Teoría de la conservación y restauración artística*, Madrid, Tecnos, 2001.

Matteini, Mauro. *Ciencia y Restauración: Método de Investigación.* Madrid. Nerea-Junta de Andalucía, 2001.

Matteini, M.; Lalli, C.; Tosini, I.; Giusti, A. “Laser and chemical cleaning tests for the conservation of the porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti”. En *LACONA IV Les Lasers dans la conservation des oeuvres d'art*, Paris 2001.

Mayer, Ralph, Materiales y técnicas de arte, Madrid, Tursen Hermann Blume ediciones, 1993.

Medina Ross, José Antonio. *Desarrollo y evaluación de un recubrimiento polimérico para protección de obras de arte en base a cobre, hierro y zinc*. Tesis para obtener el título de químico. México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 1995.

Merín Cañada, M^a Angeles, *La tinta en el grabado, viscosidad y reología*, 2 vol. Tesis doctoral, Director Alvaro Paricio Latasa, Universidad Complutense de Madrid, 1996.

Molpeceres, J. L. "Fundamentos físicos de la tecnología láser". En *Curso sobre la aplicación del láser en la limpieza de la piedra*. Madrid, IIC Grupo español, Museo Nacional de Arte Centro Reina Sofía, 1998.

Mottner, P. ; Brückner, H. ; and Freitag, J.; "Conservation of cast zinc sculptures in outdoor exposure", en *Metal 95 Actes de la Conference internationale sur la conservation des métaux*, Semur en Auxois, Ian Macleod, Stéphane L. Pennec, Luc Robbiola, 1995.

Morandi L'opera grafica. Rispondenze e variazioni, Milano, Electa 1990.

Mourey, William. *La Conservation des Antiquités Métalliques*. 19 rue F. Mireur-83.300 Drayvignon. I.C.R.R.A.

Noyori, Ryoji, "La química es la ciencia de la creatividad", entrevista concedida al diario El País publicada el 12 de febrero de 2003.

Odnevall Wallinder, Inger and Leygraf, Christofer, "Atmospheric corrosion, runoff and environmental effects of zinc based materials", Royal Institute of Technology, Div. Corrosion Science, Stockholm, Sweden.

Orza Segade, J. M. *Láseres y sus aplicaciones*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1986

Otero Soria, Eduardo. Memoria final del Proyecto: *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación*. Madrid Dirección General de Investigación Científica y Técnica. Ref. PB-87-0444, 1993.

Pardo Gutiérrez del Cid, Angel. *Contribución al estudio de la recristalización del cinc purificado por el método por zonas*. Madrid Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Facultad de Ciencias Químicas, Dto. de Metalurgia, 1993.

Paricio Latasa, Alvaro, *La plancha grabada. Recubrimientos electrolíticos*. Madrid, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, 1969.

Pastor Bravo, Jesús. *Electrografía y Grabado. Aportaciones plásticas a través de un nuevo medio de creación de imagen en el grabado en talla: el copy art*, Bilbao, Caja de Ahorros Vizcaína, 1989.

Pellicer, Marta; Alonso, Mercé; Esteve, Joan; Borrós, Salvador; “Aplicación del plasma de radiofrecuencia a la limpieza de tinta en planchas calcográficas”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, Diputació de Castelló, 1996.

Pini, Roberto, Salimbeni, Renzo y Siano Salvatore “Principi e applicazioni della pulitura láser nel restauro conservativo”, Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 1998,

Pla, Jaume. *Técnicas del grabado calcográfico y su estampación*, Barcelona, Blume, 1977.

Plenderleith, H. J. *La Conservación de Antigüedades y obras de Arte*, Versión de Arturo Díaz Martos, Madrid 1956. Ministerio de Educación y Ciencia. 1967.

Plenderleith, H. J. y Torracca G. *La Conservación de objetos metálicos en condiciones tropicales*. Madrid, Instituto de Conservación y Restauración de obras de Arte- UNESCO, 1969.

Plinio, *Textos de Historia del Arte*, Madrid, ed. Esperanza Torrego, La balsa de la Medusa, 2001.

Polo, Marco; *Libro de las maravillas*, España, Suma de letras SL., 2000

Sustancias Naturales y Materias Plásticas. I. Materiales Primarios. II. Preparados y Presentaciones Especiales. Guía de Productos, Barcelona, Restauració y Conservació de Materials, 1992.

Ramírez Morales, Isabel, *Análisis comparativo de la impresión por viscosidad en huecograbado y las técnicas aditivas*, Trabajo para la obtención del DEA, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes, Dpto. Dibujo I, Madrid, sin publicar, 2003.

Ramos Guadix, Juan Carlos, *Técnicas aditivas en el grabado contemporáneo*, Granada, Universidad de Granada, 1992.

Real, William a. (et al.) “Use of KrF excimer laser for cleaning fragile and problematic paint surfaces, en *Actas del 11th Triennial Meeting Edimburg del 1-6 september 1996*. Edimburg, ICOM Committee for Conservation 1996.

Rueda, Manuel de, *Instrucción para gravar en cobre*, ed. facsímil estudio preliminar por Antonio Moreno Garrido, Granada, Universidad de Granada, 1991.

Ruiz de Lacanal, M^a Dolores *El conservador-restaurador de bienes culturales, definición de una profesión*, Madrid, Síntesis, 1999

Ruiz Prieto, José Manuel y Vitores de Villena, Antonio. *Metales y Aleaciones no Férricas*. Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Fundación Gómez- Pardo, 1976.

Sackelford, James F. *Introduction to materials science for engineers*, 1988.

Sáez del Alamo, M^a Concepción, *El grabado en color por zieglerografía*, Bilbao, Caja de Ahorros de Vizcaina, 1989.

San Andrés Moya, Margarita, *Aplicación de resinas sintéticas en la conservación y restauración de obras de arte*, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1990.

Selat, Domingo “Alquimia de hoy y ayer” *Azogue*, 2, (1999), <http://come.to/azogue>

Scolt, David A. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Marina del Rey, California, The Getty Conservation Institute, The J. Paul Getty Museum, 1991.

Shelagh y Jonathan Routh, *Notas de Cocina de Leonardo da Vinci*, Madrid, Ediciones Temas de hoy, 2002.

Siano, S. Y Salimbeni, R. “The gate of Paradise: physical optimization of the laser cleaning approach”. *Studies in Conservation*, The Journal of the International Institute of Historic and artistic works (IIC), Vol. 46, 4 (2001) 269-281

Siano, S. ; Pini, R.; y Salimbeni, R “Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso” . En *LACONA IV Les Lasers dans la conservation des oeuvres d’art*, Paris, 2001, p. 81-84

Smith, William F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Madrid McGraw-Hill. 3ªEd. 1998

Steele, David, B. Sc., ARCS. *Química de los elementos metálicos*. Madrid, Alhambra. Traduc. J. M. Esteban Bermúdez, 1971.

Texier, A., Zzymla, A., Laurens, P., “Le laser peut-il être une alternative au problème du nettoyage chimique des laitons dorés?” en *Lacona IV Les lasers dans la conservation des oeuvres d’art*, Paris 11-14 septembre, 2001.

Tomashov, N. D. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Moscow, 1ª De. Edición Revolucionaria. Instituto del Libro. República de Cuba. 1965

Torraca, Giorgio. *Apuntes sobre Metales*. Roma, 1979. Appunti sui Metalli. ICCROM.

Traducido por Carolusa González México ENCRYM, 1996.

Turovets, I., Maggen M. and Lewis, A. "Cleaning daguerrotypes with an excimer laser" *Studies in Conservation* Vol. 43. International Institute for Conservation IIC, 2 (1998) 89-101

Vilar, R.; Colaço, R. Y Almeida, A. "Laser Surface treatment of tool steels", *Optical and Quantum Electronics* 27 (1995) 1273-1289, Departamento de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal.

Ward, Philip. *La Conservación del Patrimonio, carrera contra reloj.* Marina del Rey, California, The Getty Conservation Institute, 1986.

Westheim, Paul, *El grabado en madera*, México D.F., Fondo de Cultura Económica, 1992.

Zabala, José María. *El Láser y sus aplicaciones industriales.* RoFin-Basel España. www.rofin.com

Zappala, Antonio "Indagini e proposte per il restauro conservativo de la matrici calcografiche" en *Morandi L'opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990.

----- "Problemi di Pulizia e Conservazione di Matrici da Stampa Calcografica. Perugia", en *2ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo studio e la Conservazione delle opere d'arte.* Roma, Istituto Centrale per il Restauro, 1988.

Bibliografía específica de restauración de planchas

C. Cugat, *Conservación de laminas calcográficas de zinc*, Barcelona, 1992, Departament de Ciència de Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya.

Fiorani, F., "Problemi inerenti la manutenzione e il restauro delle lastre calcografiche" en *Problemi del restauro in Italia*, Udine, 1998, pp. 223-228.

Grelle Iusco, Anna. *Matrici metalliche incise, Il problema della Conservazione e restauro dalla calcografia romana all'istituto nazionale per la grafica*, Roma Artemide edizioni, 1998.

Lage de la Rosa, Marta y Mota Martín, José Manuel *La limpieza con láser de láminas de grabado calcográfico*, Madrid, Calcografía Nacional, Real academia de Bellas Artes de San Fernando, 2003.

Lage de la Rosa Marta, *Restauración y Conservación de láminas de grabado calcográfico pertenecientes a la colección de la antigua Academia de San Carlos*, tesis que presenta para obtener el grado de maestría en Artes Visuales, México D.F., Universidad Autónoma de México, Ministerio de Cultura España, 1996.

Lage de la Rosa Marta, *Informe de investigación y conservación de las láminas de grabado calcográfico de Francisco de Goya de la colección de la Calcografía Nacional*, Madrid, Calcografía Nacional, 2002, p. 12, (sin publicar)

Medina Ross, José Antonio. *Desarrollo y evaluación de un recubrimiento polimérico para protección de obras de arte en base a cobre, hierro y zinc*. Tesis para obtener el título de químico. México DF, Universidad Nacional Autónoma de México, 1995.

Otero Soria, Eduardo. Memoria final del Proyecto: *Las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX en España. Un intento para su recuperación y conservación*. Madrid 1993. Dirección General de Investigación Científica y Técnica. Ref. PB-87-0444

Zappala, Antonio “Indagini e proposte per il restauro conservativo de la matrici calcografiche” en *Morandi L’opera grafica. Rispondenze e variazioni*, Milano, Electa 1990.

• REVISTAS

Alonso, Mercedes; Borrós Salvador y Esteve, Joan “Método para la restauración de planchas calcográficas de cinc mediante la técnica de plasma frío” en *Goya, revista de arte*, 283-284 (2001), 308-313.

Borrós, Salvador; Picazo, LL; Esteve, Joan; “Preservation of copper against atmospheric corrosion with a film obtained by plasma polymerization of methane” *Journal of Physics*, 1999- 8 – (479-486)

Lage de la Rosa, Marta “Patrimonio Científico e Industrial. Restauración y Conservación de láminas de Grabado Calcográfico” *Revista del colegio de Doctores y Licenciados en Bellas Artes de Andalucía*, Sevilla, 2001- 3 – (37-47).

Trassari Filippetto, G., “Appunti sui problema di indagine relativi ai processi di deterioramento e alle morfologie dei degradi delle matrici in rame incise”, en *Boletino storico di Salerno e principato Citra*, IV, 1986 – 2 – (65-72).

Zappala, Antonio, “Pulizia dai prodotti di corrosione delle matrici calcografiche di zinco”, *KERMES*, arte e técnica del restauro, Nardini editore, anno III. 1990 – 8 – (18-26).

Zappala, Antonio, “Problemi di conservazione delle matrici calcografiche di stampe artistichi”, en *Scienza e cultura*, 1988 - 2 - (101-105).

• CONGRESOS

Accardo, G.; Giovagnoli, A.; Michelle, M. “Incisione su rami in cattivo stato di conservación. Rivelamento delle tracce residue con piu metodi non distruttivi, liquidi penetrante, radiografía, elettrofotografía” en *1ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo*

estudio e la Conservazione delle opere d'arte. Roma, 1,2, Instituto Centrale per il Restauro, 1983, p. p. I/2.1 - I/2.12

Borrós, Salvador; Picazo, LL.; Pellicer, Marta; Alonso, Mercé; Esteve, Joan; “Applications of cold plasma for the restoration of calcographics plates” en *Metal 98, Proceedings of the international conference on metals conservation*, James and James Publishers, 1998, pp. 173-176.

Cejka, Jirí, “A simple method for the conservation of zinc and copper printing blocks”, Venice 1975, ICOM Committee for conservation, 4th Triennial meeting, pp. 75/25/1-9

Ferrer, Nuria; Romero, M^a Teresa, “Aplicación de la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de *Fourier* al análisis de tintas antiguas de impresión calcográficas y xilográficas”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 169-176.

González Pérez, Carmen y Silvestre Mardomingo, Reyes; “Proyecto de investigación de los principios y técnicas de conservación de las láminas de grabado calcográfico de los siglos XVIII y XIX” Ponencia presentada en el Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Tarragona, 1986, p. 224-226

Ferrer Solé, Josep Emili, “Limpieza de planchas calcográficas de restos de tinta envejecida”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 315-318.

Lage de la Rosa, Marta “Restauración y Conservación de Láminas de Grabado Calcográfico de Cobre de la Antigua Academia de San Carlos de la Ciudad de México”. Ponencia presentada en el XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Lérida, 2001.

Lage de la Rosa, Marta “*Restauración y Conservación de láminas de grabado*” Ponencia presentada en el IX Encuentro de la Sociedad Mexicana de Restauradores. México DF. 1997.

Lage de la Rosa, Marta; Martín Cantos, Rafael; Fortea Fernández, Santiago; Crespo Arcá, Luis; Otero Soria, Eduardo; López González, Walter; “I. Análisis de materiales. II. Limpieza de láminas calcográficas en medios ácidos”. Ponencia presentada en el IX Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Valencia, 1990. Universidad de Valencia, p. 597-610 (parte II)

López González, Walter; Otero Soria, Eduardo; “Caracterización de los productos existentes sobre planchas calcográficas, Ponencia presentada en el X Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Cuenca, 1994, p. 71-80.

López González, Walter; Otero Soria, Eduardo; López Serrano, Víctor; “Limpieza del cobre en medios ácidos inhibidos. El caso específico de las matrices calcográficas de cobre de los siglos XVIII y XIX”, Ponencia presentada en el IX Congreso Español de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla 1992. Universidad de Sevilla, p. 487-495.

Otero Soria, Eduardo; Lage de la Rosa, Marta; López González, Walter; López Serrano, Víctor “Caracterización del cobre de las planchas calcográficas de los siglos XVIII y XIX”. Ponencia presentada en el IX Congreso Español de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla 1992. Universidad de Sevilla, p. 503-509.

Otero Soria, Eduardo; López González Walter, “Tratamientos de abrillantado químico del cobre” Ponencia presentada en el X Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Cuenca, 1994, p. 81-85.

Pellicer, Marta; Alonso, Mercé; Esteve, Joan; Borrós, Salvador; “Aplicación del plasma de radiofrecuencia a la limpieza de tinta en planchas calcográficas”, Ponencia presentada en el XI Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Castellón, 1996, Diputació de Castelló, p. 163-168.

Prado, J. M.; Borrós, S.; Alonso, M. “Limpieza y protección de la corrosión de planchas calcográficas de acero”, Ponencia presentada en el XII Congreso español de conservación y restauración de Bienes Culturales, Alicante, 1998. Asociación de Congresos de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, p. 387-390.

Zappala, Antonio “Problemi di Pulizia e Conservazione di Matrici da Stampa Calcografica. Perugia”, en *2ª Conferenza Internazionale sulle prove non distruttive. Metodi Microanalitici e Indagini Ambientali per lo studio e la Conservazione delle opere d'arte*. Roma, Istituto Centrale per il Restauro, 1988, pp. III/15.1-15.9.

APÉNDICE

APÉNDICE

Apéndice 1

Se efectuó una prueba en *C.T.S. España*, con la ayuda de Fabio dal Monte, con el *Artlight2 Láser* sobre papel de periódico realizando la limpieza de una zona con los dos tipos de impulsos. Cuando se utiliza el láser de impulsos largos *-normal mode-* (de microsegundos de duración) primero se amarillea el papel y después se quema; al disparar con el de impulsos breves *Q-switch* (nanosegundos de duración) se elimina la suciedad y la tinta pero el papel base ni se amarillea ni se quema. Esto es debido a que el impulso tiene una duración tan breve que no permite la propagación del calor. Cuando la prueba se repite en las planchas de grabado calcográfico sucede lo mismo. Con impulsos largos, el metal además es mucho mejor conductor del calor que el papel, hay un aumento de la temperatura y se produce un amarillamiento de la superficie metálica, si se continua con el impulso largo macroscópicamente se ennegrece la superficie y microscópicamente hay microfusión.

Apéndice 2

Efecto de la humectación en el proceso de limpieza

Se afirma que la eficacia de la limpieza en materiales inorgánicos y sobre todo en piedra aumenta considerablemente con la humectación superficial con agua. La expulsión de las partículas de suciedad se acentúa al producirse una rápida evaporación de las moléculas de agua o alcohol. Esta humectación produce dos efectos: uno refractivo y uno ablativo secundario.

El efecto **refractivo** se obtiene bien sea por la disminución debida al cambio de índice de refracción entre el material y el aire, factor que determina una disminución del porcentaje de radiación reflejada o bien por el rellenado de los espacios vacíos entre sí y en el interior de los diversos estratos del material; esto reduce el efecto de difusión óptica permitiendo una mayor penetración en el material.

El efecto **ablativo secundario** se produce cuando los volúmenes de agua en las proximidades de los centros de absorción transparentes a la radiación pueden ser llevados fácilmente a la vaporización, cebando el proceso de remoción a temperaturas más bajas.

La experiencia aconseja no mojar la superficie de las planchas con pulverizadores o brochas empapadas en agua, sino con una esponja bien exprimida o un pincel pequeño, con el fin de llevar sólo la indispensable cantidad de agua para obtener el efecto deseado. De este modo se puede disminuir la potencia de utilización y proceder a humedecer solamente la pequeña zona a tratar. Hay mucha diferencia en la limpieza de dos superficies, una rociada con agua y otra ligeramente humedecida con esponja. Se consideró oportuno realizar pruebas con humectación de las superficies de las planchas para aportar la menor cantidad de radiación a las mismas. Sin embargo no mejoraron los resultados de limpieza, por el contrario se produjo un mayor ennegrecimiento de la superficie.

Epílogo

Festina Lente

Cuento chino

Entre sus muchas virtudes, Chuang Tzu tenía la de ser diestro en el dibujo. El rey le pidió que dibujara un cangrejo. Chuang Tzu respondió que necesitaba cinco años y una casa con doce servidores. Pasaron cinco años y el dibujo aún no estaba empezado. "Necesito otros cinco años" dijo Chuang Tzu. El rey se los concedió. Transcurridos los diez años, Chuang Tzu tomó un pincel y en un instante, con un solo gesto, dibujó un cangrejo, el cangrejo más perfecto que jamás se hubiera visto.

